Enzyklopädie der technischen Chemie

Unter Mitwirkung von Fachgenossen

herausgegeben von

Professor Dr. Fritz Ullmann

Genf

Zweite, völlig neubearbeitete Auflage

Erster Band

Abasin — Ausdehnung

Mit 275 Textbildern

Urban & Schwarzenberg

Berlin N24
Friedrichstraße 105 b

1928

Wien I
Mahlerstraße 4



Aus dem Vorwort zur 1. Auflage

Vor ungefähr 2 Jahren trat die Firma URBAN & SCHWARZENBERG mit dem Vorschlage an mich heran, eine Enzyklopädie der technischen Chemie herauszugeben, die ungefähr 10 Bände umfassen und im Verlaufe von 3—4 Jahren erscheinen sollte. So ehrenvoll der Antrag auch war, seine Annahme ist mir im Hinblick auf die Größe der gestellten Aufgabe und das Maß der mit ihr übernommenen Verantwortung nicht leicht gefallen. Allein schon die Frage nach der Zweckmäßigkeit einer Einordnung der ganzen technischen Chemie mit ihrem verwirrenden Reichtum der Erscheinungen, ihrer erdrückenden Fülle von Problemen in ein enzyklopädisches Werk ohne Preisgabe des überall bestehenden engen Zusammenhanges begegnete schwerwiegenden Bedenken. Doch wie es dem Chemiker bei seiner praktischen Arbeit oft geht, so wuchs auch mir mit der Erkenntnis der Schwierigkeiten die Lust und der Mut zu ihrer Überwindung. Je mehr mich das Thema beschäftigte, umso deutlicher traten die Leitlinien für das Ganze hervor und ließen den Aufbau eines solchen Werkes greifbarere Formen annehmen. Bestimmend für meine Entschließung aber war das Ergebnis einer Rundfrage, welche ich an hervorragende Fachgenossen gerichtet hatte. Sie lieferte den Beweis, daß ein derartiges modernes Werk trotz der Reichhaltigkeit der vorhandenen Spezialliteratur einem Bedürfnis entspräche; sie erbrachte aber auch die Gewißheit, daß ein erlesener Stab von Fachgenossen, die nicht nur durch ihre praktische Tätigkeit mit dem betreffenden Gebiete aufs innigste vertraut sind, sondern vielfach auch den Rang von Autoritäten in ihrem Fache beanspruchen dürfen, zu treuer Mitarbeit bereit sei.

So wurde denn in fast 2jähriger angestrengter Vorarbeit der Grundplan für das gesamte Werk entworfen und die Anordnung sowie der Umfang der einzelnen aufzunehmenden Artikel festgestellt. Den Gegenstand des auf breitester Basis angelegten Werkes bilden nicht nur die chemische Großindustrie und die Metallhüttenkunde mit ihren maschinellen und apparativen Hilfsmitteln, sondern auch die zahlreichen Grenzgebiete, welche sich mit der stofflichen Veränderung oder der Veredelung der Materie überhaupt befassen. Demgemäß stellt es gleichzeitig eine Art Warenkunde dar, welche Bergwerksprodukte, Metalle, Chemikalien, pharmazeutische Präparate und Spezialitäten, Nahrungsmittel, Drogen und sonstige Stoffe, die Gegenstand technischer Verarbeitung sind, umfaßt. Ein klares und zutreffendes Bild von den gegenwärtigen Arbeitsweisen der Technik zu geben, gilt als der Hauptzweck des Werkes. Um ihn zu erreichen, schien es notwendig, mancherlei in zahlreichen Varianten durchgeführte Verfahren, wie z. B. das Abdampfen, Destillieren, Acylieren, Reduzieren u. s. w., unter den entsprechenden Stichworten gemeinsam abzuhandeln. Aus dem gleichen Grunde mußten auch Artikel rein wissenschaftlichen Inhalts aufgenommen werden, namentlich, um physikalische, chemische sowie physikalisch-chemische Begriffe und Arbeitsmethoden entsprechend dem heutigen Stande der Wissenschaft zu erklären.

Vorwort

Dem enzyklopädischen Charakter des Werkes entsprechend, mußte die Anordnung des Stoffes alphabetisch sein. Doch schien es im Interesse der Übersichtlichkeit und zur Vermeidung von Wiederholungen zweckmäßig, Gebiete, welche stofflich eng zusammengehören, auch äußerlich aneinanderzuschließen. So ist z. B. die „Soda“ unter „Natriumverbindungen“ abgehandelt, in ähnlicher Weise sind die anorganischen Salze und Oxyde immer im Anschluß an die betreffenden Elemente beschrieben. Bei „Spiritus“ findet sich ein Hinweis auf das Stichwort „Äthylalkohol“, wo nicht nur seine physikalischen und chemischen Eigenschaften, sondern gleich die ganze Spiritusbrennerei erörtert sind. Das gleiche Streben nach der Schaffung zusammenhängender Artikel äußert sich auch darin, das z. B. unter „Anilin“ auch die durch Substitution aus dem Anilin erhältlichen Derivate untergebracht sind, was in gleicher Weise auch für „Benzol“, „Benzoesäure“, „Naphthalin“ u. s. w. gilt. Die Salze organischer Säuren dagegen finden sich, alphabetisch geordnet, im Anschluß an die betreffenden Säuren. Auf diese Weise bilden große, zusammenfassende Einzelartikel den Grundstock des Werkes, dazwischen sind zahlreiche kleine Abhandlungen und Hinweise auf die etwa vorhandenen Hauptartikel eingereiht. In allen Fällen bringen die einzelnen Abhandlungen, welche zum Teil bisher geheimgehaltene Verfahren zum Gegenstand haben, nach einer historischen Einleitung eine kurze Beschreibung der älteren Arbeitsweisen, an welche die ausführliche Schilderung der gegenwärtigen Methoden geschlossen ist. Neben- und Abfallstoffe, Analyse und Verwendung sowie die wirtschaftlichen Momente, namentlich die Preisverhältnisse und die Statistik sind bei den wichtigeren Produkten besonders eingehend berücksichtigt worden. Durchweg ist großer Wert auf recht ausführliche Quellenangabe gelegt und die einschlägige Patentliteratur verarbeitet worden.

Berlin, im April 1914.

Technologisches Institut der Universität.

Fritz Ullmann

A

Abasin (*I. G.*), Bromdiäthyldiacetylharnstoff, Acetyladalin

$(C_2H_5)_2CBr \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$

Die Darstellung geschieht nach *D. R. P.* 327 129 durch Behandlung von Bromdiäthylacetylharnstoff mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Chlorzink bei 60°. Farblose, geruchlose, wenig bitter schmeckende Krystalle, vom *Schmelzp.* 108—109°, leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigäther, schwer löslich in Wasser. Heiße Natronlauge entwickelt Ammoniak unter Zersetzung des *Mol.* Im Handel in Tabletten zu 0,25 *g*, als Beruhigungs- und Schlafmittel. *Dohrn.*

Abdampfen (Eindampfen, Konzentrieren, Verdampfen) bezweckt die Trennung einer Flüssigkeit von einem festen Körper oder die Trennung zweier oder mehrerer Flüssigkeiten voneinander unter Zuhilfenahme von Wärme derart, daß die zu entfernende Flüssigkeit in den dampfförmigen Zustand übergeht.

Allgemeines. Die Überführung des Lösungsmittels in die Dampfform erfolgt entweder durch Erhitzen der Lösung bis zum Sieden, also durch Verdampfen, oder durch Berührung mit Luft oder Gasen, indem sich diese mit dem Lösungsmittel mehr oder weniger sättigen, also durch Verdunsten. Im letzteren Falle verdunstet das Lösungsmittel bei Temperaturen, die unter dem *Kp* der Lösung liegen.

Die Kenntnis der physikalischen Eigenschaften der einzudampfenden Lösungen (*Kp, spez. Gew.*, Löslichkeit, Zähigkeit, kolloide Bestandteile, die Schäumen bewirken, Oberflächenspannung) und der entstehenden Stoffe (Dicklauge, Salze u. dgl.) ist notwendig, um zweckmäßig arbeitende Abdampfanlagen bauen und betreiben zu können.

Die korrodierend wirkenden Eigenschaften bedingen die Wahl des Baustoffes. Dabei ist zu beachten, daß die abdampfende Flüssigkeit, als Dampf, Brüden, stets andere Stoffe aus der Flüssigkeit mitnimmt, die dann die mit dem Brüden in Berührung kommenden Bauteile angreift.

Die Kosten der Wärmeeinheit, durch Verbrennung von Kohle oder andern Brennstoffen erzeugt oder als Abwärme zur Verfügung stehend, bedingt die Wahl der ein- oder mehrstufigen Verdampfanlagen.

Der *Kp* ist abhängig von dem Druck, mit dem die Flüssigkeit belastet ist. Dieser setzt sich aus dem im Verdampfer herrschenden Druck (bei offenen Verdampfern ist dies der Druck der *Atm.*, im Mittel 1 *Atm.*) und dem Druck der Flüssigkeitssäule zusammen. Eine Wasserschicht von z. B. 2 *m*, entsprechend 0,2 *Atm.*, erhöht den *Kp* des Wassers von 100° auf 105°. Um die Siedetemperatur zu vermindern, wird man anstreben, mit möglichst geringer Schichthöhe zu arbeiten.

Laugen, Säuren und Lösungen mit wesentlichen Siedepunktserhöhungen bedingen bedeutende Temperaturgefälleverluste, so daß häufig nur Einstufenverdampfer angewendet werden können. Die Siedepunktserhöhung steigt mit dem Gehalt an gelösten Stoffen, also mit der Steigerung der Eindickung. Das Gesamttemperaturgefälle zwischen Heizmittel und abzudampfender Lösung muß entsprechend höher bemessen werden.

Die aus siedenden Lösungen entweichenden Dämpfe sind stets überhitzt; sie besitzen nicht die Sattdampftemperatur des Dampfes, der aus dem reinen Lösungsmittel entweicht; ihre Temperatur nähert sich mehr oder weniger der Siedetemperatur der Lösung.

Die gegen Erhitzung empfindlichen Stoffe müssen bei so niedrigen Temperaturen abgedampft werden, daß eine schädliche Beeinflussung nicht möglich ist. Wahl niedriger Temperatur des Heizmittels; Bauart, die eine lebhafte Flüssigkeitsströmung erzeugt und somit örtliche Überhitzung an der Heizfläche vermeidet; Anwendung mechanischer Hilfsmittel, wie Rührwerke, Einblasen von Dampf; Erniedrigung der Abdunstungstemperatur durch Verdunsten oder Erniedrigung des *Kp* durch Verminderung des Druckes unter Anwendung von Luftleere.

Da die Zersetzung von der Temperaturhöhe und der Zeitdauer ihrer Einwirkung abhängig ist, so soll man die Aufenthaltsdauer des einzudampfenden Gutes im Verdampfer möglichst abkürzen. Kleine Safträume bei großer Heizfläche; flache Böden, gegenüber halbkugelförmigen bei Verdampfern mit Doppelböden; bei stetig arbeitenden Verdampfern ist geregelter Durchfluß vom Eintritt zum Austritt ohne tote Ecken und Rückläufe anzustreben.

Mit der zunehmenden Eindickung wächst fast immer die Zähigkeit der Lösungen. Die größere Zähigkeit erschwert die Beweglichkeit, den freien Umlauf im Verdampfer, so daß besondere Bauarten sich dieser Forderung anpassen müssen (weitgelagerte Heizschlangen, Heizrohre von großer lichter Weite, einfache Doppelböden, Anbringung von Rührwerken, umlaufende Heizkörper, Heizwalzen).

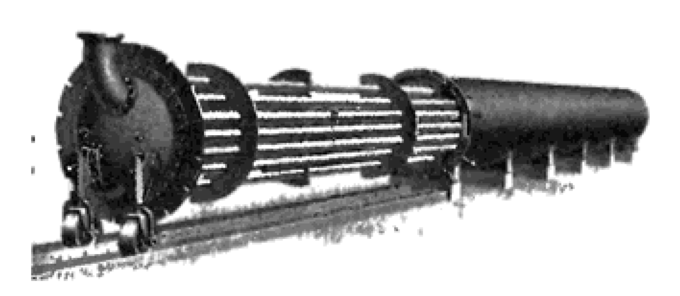


Abb. 1. Heizkörper mit ausziehbarem Röhrensystem, Bauart B. Block, von Emil Passburg, Berlin.

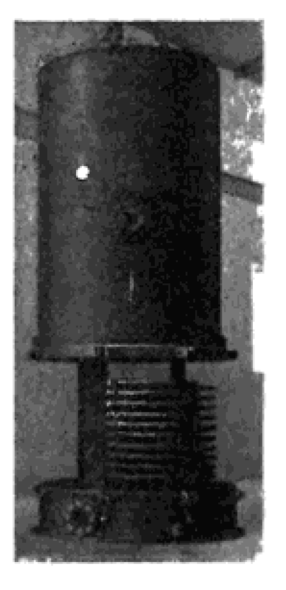


Abb. 2. Heizkörper mit sich selbst reinigenden Federrohren, Bauart B. Block, von Emil Passburg, Berlin.

Bei solchen Laugen, aus denen durch das teilweise Abdampfen des Lösungsmittels Salze u. dgl. unlöslich werden und ausfallen, ist darauf Bedacht zu nehmen, daß die Salze die Heizrohre nicht verstopfen und von der umlaufenden Lauge leicht abgeschieden werden können (Anbringung von Salzabscheidern, mechanischen Austragvorrichtungen, Ablaßventilen und Ausfüllgefäßen für die Entnahme des Salzes aus dem Verdampfer ohne Betriebsunterbrechung). Besondere Bauarten und Arbeitsweisen sind oft erforderlich, um solche Lösungen wirtschaftlich eindampfen zu können.

Laugen und Lösungen, die beim Eindampfen Krusten abscheiden, sog. „Kesselsteinbilder", sind vorzubehandeln, um das Verkrusten zu vermindern, oder es sind entsprechende Heizkörper zu wählen, die eine leichte Entfernung der Krusten ermöglichen (leichtzugängliche Heizrohre, ausziehbare Heizkörper, sich selbst reinigende Federrohre [Abb. 1 und Abb. 2] in Heizkörpern mit aufklappbaren Deckeln).

Für stark schäumende Lösungen sind entsprechende Bauarten zu wählen, welche die Schaumbildung vermindern und eine ständige Zerstörung des doch entstehenden Schaumes ermöglichen. Dabei sind Mittel, welche die Oberflächenspannung der Lösung erniedrigen, wohl wirkungsvoll (Einziehen von Fett durch den „Butterhahn"), aber wegen der Verunreinigung des Erzeugnisses unerwünscht.

Der Zusammenhang zwischen dünner, abzudampfender Flüssigkeit (Dünnsaft, Dünnlauge), Wassergehalt und eingedickter Flüssigkeit (Dicksaft, Dicklauge, Naßgut für Trockner).

Die Abb. 3 zeigt schematisch den Vorgang des Abdampfens in einfachster Form, ohne Rücksicht auf alle Nebenumstände. Die Vorgänge sind dabei grundsätzlich der Trocknung (s. d.) ganz ähnlich; diese ist als eine Fortsetzung des Abdampfens mit anderen Einrichtungen zu betrachten. Es ist:

G_{Fl} die in den Verdampfer eintretende Menge dünner Flüssigkeit in Kilogramm; Dünnsaft, Dünnlauge, Brühe, Würze u. dgl.;

G_N die aus dem Verdampfer austretende Menge eingedickter Flüssigkeit in Kilogramm; Dicksaft, Dicklauge, Krystallbrei, Extrakt; das zum Trocknen (s. d.) gehende Naßgut;

F_{Fl} der Flüssigkeitsgehalt des Dünnsaftes in Kilogramm, bezogen auf 100 *kg* Dünnsaft;

F_N der aus 100 *kg* Dünnsaft verbleibende Flüssigkeitsgehalt des Dicksaftes in Kilogramm; die Restflüssigkeit, der Feuchtigkeitsgehalt des Naßgutes G_N bei Trocknern (s. d.); Wassergehalt;

F_B die aus 100 *kg* Dünnsaft in Dampfform überzuführende Flüssigkeitsmenge; Brüdenmenge; Teil des Lösungsmittels (Wasser, Alkohol, Äther od. dgl.);

Demnach ist: $F_B = F_{Fl} - F_N$ . . . . (1)

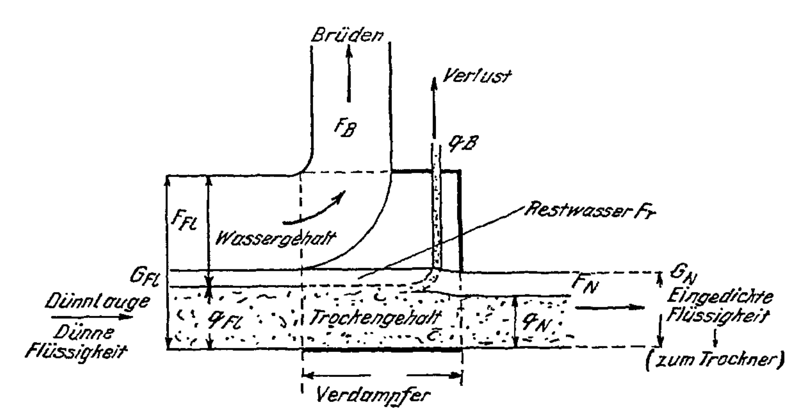


Abb. 3. Zusammenhang zwischen der dünnen Flüssigkeit (Dünnsaft, Dünnlauge), Wassergehalt und eingedickter Flüssigkeit (Dicksaft, Dicklauge, Naßgut für Trockner).

q_{Fl} der Trockengehalt von 100 *kg* Dünnsaft (Trockensubstanz in Prozenten);

q_N der im Dicksaft verbleibende Trockengehalt; es ist $q_N = q_{Fl}$, wenn keine Verluste durch Abdampfen, Destillieren, Zersetzen, Verbrennen, Überschäumen, Überspritzen entstehen;

q_B der Verlust an Trockengehalt durch Abdampfen, Destillieren, Zersetzen u. dgl. in Prozenten.

Die Rechnungen werden außerordentlich erleichtert, wenn sie auf 100 *kg* des „Dünnsaftes" G_{Fl} bezogen werden und weiter nicht der Wassergehalt F_{Fl}, sondern stets der Trockengehalt q_{Fl} bzw. q_N eingesetzt wird.

Die Wassermenge F_B, die zu verdampfen ist, um aus dem Dünnsaft G_{Fl} den Dicksaft G_N zu erhalten, muß berechnet werden.

Aus 100 *kg* Dünnsaft werden erhalten an Dicksaft

$$G_N = 100 \cdot \frac{q_{Fl}}{q_N} \quad \ldots \ldots \quad (2)$$

Hat der Dünnsaft einen Trockengehalt $q_{Fl} = 15\%$ und soll der Dicksaft einen Trockengehalt besitzen von $q_N = 75\%$, so werden erhalten aus 100 *kg* Dünnsaft G_{Fl}:

$$G_N = 100 \cdot \frac{15}{75} = 20 \text{ kg Dicksaft.}$$

Die abzudampfende Flüssigkeitsmenge ist: $F_B = G_{Fl} - G_N$ . . . . (3)

Nach obigem Beispiel: $F_B = 100 - 20 = 80$ *kg*.

Um also den Trockengehalt in der Flüssigkeit von 15 auf 75% zu bringen, sind nicht etwa $75 - 15 = 60\%$ oder aus 100 *kg* Dünnsaft 60 *kg* Wasser zu verdampfen, sondern 80 *kg*.

Die Wärmezufuhr. Die Überführung der Flüssigkeit in die Dampfform erfolgt immer durch Wärmezufuhr. Die Wärme kann durch unmittelbare Berührung mit dem die Wärme abgebenden Stoff oder durch Strahlung erfolgen, man spricht dann von Verdampfung; oder durch Vermittlung von Luft oder Gasen, man spricht dann von Verdunstung. Der Übergang vom flüssigen in den dampfförmigen Zustand tritt bei Wärmezufuhr ein, sobald die Flüssigkeit eine Temperatur erreicht, die eine höhere Dampfspannung erzeugt, als auf ihr lastet. Die Flüssigkeiten müssen deshalb erst auf diese Temperatur erhitzt werden, und dann wird die weitere Wärmezufuhr zur Verdampfung als Verdampfungswärme verbraucht. Der kleinste für die Verdampfung notwendige Wärmeverbrauch setzt sich zusammen aus der Wärmemenge zur Anwärmung des „Dünnsaftes" W_1 auf die Abdunstungstemperatur oder die Siedetemperatur t_9 (s. Abb. 28) und der Wärmemenge zur Verdampfung des Wassers W_2.

Dieser Wärmeaufwand Q berechnet sich für die Vorwärmung von 100 *kg* „Dünnsaft", z. B. Rübenzuckersaft, angenommen mit 15% Trockengehalt (Zucker), also 85% Wasser, wie folgt: die spezifische Wärme des Wassers ist 1,0, die des Zuckers sei 0,4; zur Erwärmung von z. B. 10° auf eine Verdampfungstemperatur von 100° sind somit nötig:

$$W_1 = (85 \cdot 1{,}0 + 15 \cdot 0{,}4) \cdot (100^0 - 10^0) = \quad 8\,190\ W.E.$$

Wollte man dann 80 *kg* des Wassers verdampfen, dann wäre noch die erforderliche latente Verdampfungswärme zuzuführen, die beim *Kp* von 100° nach Zahlenreihe I 539 *W. E.* beträgt; demnach

$$W_2 = 80\,kg \cdot 539\ W.E. = \quad 43\,120\ \text{„}$$

$$\text{insgesamt } Q = W_1 + W_2 = \quad 51\,310\ W.E.$$

Tabelle I.

Lösungsmittel	Latente Verdampfungswärme für 1 *kg* in *W.E.*	*Kp.* bei 76 *cm* Barometer	Spezifische Wärme
Wasser	530	100°	1,0
Alkohol	210	78,5°	0,58
Benzol	94	80°	0,40
Äther	90	35°	0,54

Aus dieser Tabelle I ersieht man, daß für die Verdampfung des Wassers die größte Wärmemenge aufzuwenden ist. Hätte man statt Wasser Äther zu verdampfen, dann käme man mit $\frac{90}{539} = \frac{1}{6}$ der Wärme aus.

Dies wären die rein theoretischen Zahlen; es sind noch verschiedene Verluste zu decken, die mit der Art der einzudampfenden Flüssigkeit, der Art der Abdampfung und der verwendeten Verdampfapparate zusammenhängen.

Der Beginn der Verdampfung hängt nach obigem von der Temperatur und dem Druck, der auf der Flüssigkeit lastet, ab, also vom *Kp*. Je höher der *Kp* der Flüssigkeit (des Lösungsmittels mit den gelösten Stoffen) ist, umso höher liegt die Verdampfungstemperatur. Sie kann durch Druckverminderung erniedrigt werden, indem man die entstehenden Flüssigkeitsdämpfe (Brüden) entfernt. Dies geschieht in Vakuumverdampfern durch die Kondensation mit Luftpumpe oder durch Entfernen der mit Flüssigkeitsdämpfen angereicherten Luft durch Verdunstung.

Die Abdampfzeit Z ist ohne Rücksicht auf Vorwärmung

$$Z = \frac{F_B \cdot W_2}{F \cdot U \cdot K} \quad \dots\dots\dots\dots \quad (4)$$

Darin ist

F die Oberfläche, welche die Wärme der abzudampfenden Flüssigkeit zuführt; bei offenen Pfannen für Sonnenbestrahlung die Flüssigkeitsoberfläche; bei Heizkörpern die Heizfläche;

U der Temperaturunterschied zwischen dem wärmeabgebenden Körper (dem Heizmittel) t_1 und dem wärmeaufnehmenden Körper, der einzudickenden Flüssigkeit t_2. Im Mittel ist $U = t_1 - t_2$ . . (5);

K ist die Wärmeübergangszahl vom Heizmittel auf die Flüssigkeit in *W. E./m²/*Stunden und 1° Temperaturunterschied. Bei Bestrahlung oder lediglich in Berührung mit Luft oder Gasen ist K kleiner als bei unmittelbarem innigen Berühren mit einer heizenden Fläche (z. B. Metall). K ist abhängig vom Eintrittswiderstand α_1 (s. auch Abb. 28), dem Austrittswiderstand α_2, der zu durchfließenden Schichtdicke δ in Metern und der Wärmeleitzahl λ (die Anzahl Wärmeeinheiten, die durch 1 m^2 in 1^h bei einem Temperaturunterschied $U = 1^0$ durch die Schicht von 1 *m* des betreffenden Körpers fließen), u. zw. nach der Formel

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2}} \quad \dots\dots\dots\dots \quad (6)$$

α_1, α_2 sind für

Siedendes Wasser	10 000	*W. E./m²*/Stunden/1° *U*
Kondensierendes Wasser	10 000	„
Nicht siedende Flüssigkeit: 1. Ruhe	500	„
2. bei einer Geschwindigkeit von v *m*/Sek.	$300 + 1800 \sqrt{v}$	„
3. in Rührwerken	2000 – 4000	„
Luft, Gase, überhitzte Dämpfe	2, 4 – 8 *W. E.*	„
„ „ „ „ wenn strömend, für $v = 1 - 100$ *m*/Sek.	$2 + 10 \sqrt{v}$	„

Die Wärmeleitungszahl λ ist für

Kupfer	320 – 335	*W. E./m²*/Stunden/1°/1 *m*	Glas	0,35 – 0,65	*W.E./m²*/Stunden/1°/1 *m*
Messing	55 – 160	„	Kautschuk	0,17 – 0,3	„
Gußeisen	40	„	Luft	0,02	„
Schmiedeeisen	50 – 60	„	Filz	0,03	„
Stahl, glashart	22	„	Ziegel	0,7	„
Blei	30	„	Kesselstein	2	„
Zinn	55	„	Pappe	0,16	„
Aluminium	12 – 13	„	Steinkohle	0,11	„
Nickel	50	„	Ton	0,7	„
Silber	360	„	Wasser	0,44 – 0,56	„

Nach Formel 4 ist die Verdampfzeit um so kürzer, oder, bezogen auf die Stundenleistung, diese umso größer, je größer das Temperaturgefälle U ist. Um die Zuführung der erforderlichen Wärme an die abzudampfende Flüssigkeit zu erreichen, ist ein bestimmtes Temperaturgefälle, eine entsprechend große Heizfläche F und eine günstige Wärmeübergangszahl K erforderlich.

Die Temperatur t_1 des wärmeabgebenden Körpers wird man wohl möglichst hoch wählen, ist hier aber oft begrenzt durch die zur Verfügung stehende Temperatur (Abgase, Abdampf u. dgl. als Heizmittel), durch die Bauart der Verdampfanlage und durch die zulassige Höchsttemperatur für die einzudampfende Flüssigkeit. Nur von Fall zu Fall kann das Richtige gewählt werden.

Die Größe der Heizfläche bedingt im allgemeinen die Höhe der Anlagekosten, so daß man bemüht ist, diese möglichst klein zu bemessen.

Die Wärmeübergangszahl K ist von der Wahl des Baustoffes, der guten oder schlechten Bauart des Verdampfers, von der Art der einzudampfenden Flüssigkeit und von der Betriebsweise abhängig. Eine große Übergangszahl bedingt leistungsfähige, also kleinere Anlagen. Hand in Hand mit der kleineren Anlage geht ein geringeres Fassungsvermögen für die Flüssigkeit. Kleines Fassungsvermögen bedingt kurze Aufenthaltszeit, kurze Berührungsdauer mit heißen Heizflächen, so daß empfindliche Stoffe weniger geschädigt werden. Der Einfluß auf Zersetzungen, Verfärbungen ist abhängig von der Zeitdauer und der Temperaturhöhe. Kurze Berührungszeiten gestatten die Anwendung höherer Temperaturen.

Höhere Temperaturen sind dann erwünscht, wenn die abzudampfende Flüssigkeit bei niedrigen Temperaturen zu zäh oder sogar fest ist.

Die zum Abdampfen erforderliche Wärme kann

1. durch die Sonnenwärme, natürliche Luftwärme,
2. durch die unmittelbare Verbrennungswärme der Heizstoffe, Kohlen, Holz, Öl, u. s. w.,
3. durch die Wärme des Wasserdampfes oder eines anderen dampfförmigen oder flüssigen Heizmittels,
4. durch elektrische Heizströme,
5. durch Wiederauffrischung der Brüden mittels Wärmepumpe für Heizzwecke

erzeugt werden.

Man kann die Apparate, die zum Abdampfen gebraucht werden, auch einteilen in solche, bei denen die abgedampfte Flüssigkeit wiedergewonnen wird als Endzweck, und in solche, bei denen der entwickelte Dampf (Brüden) frei entweicht. Die in der Technik vielfach verwendete erste Art von Abdampfapparaten ist unter Destillation beschrieben (s. d.).

1. Abdunsten durch die strahlende Wärme der Sonne.

Die einfachste Art der Abdampfapparate für technische Zwecke stellen die sog. Salzgärten dar, wie sie an den Küsten der südlicheren Meere häufig zu treffen sind. Flache, ausgebreitete Becken, die mit dem Meere durch Gräben und Schleusen in Verbindung stehen, werden mit Meerwasser gefüllt, worauf die Verbindung unterbrochen wird. Durch die strahlende Wärme der Sonne und durch die über die Oberfläche hinwegstreichende Luft wird das Wasser verdampft, so daß das Seesalz in fester Form gewonnen werden kann. Diese Form wiederholt

sich häufig in der freien Natur ohne menschliches Zutun bei den sog. Bittersalzseen in Ägypten, Rußland, Innerasien und Amerika, die in der trockenen Jahreszeit Magnesium- und Natriumsulfat liefern.

In unserem nördlichen, gemäßigten Klima ist die Wirkung von Sonne und Wind nicht groß genug, um in gewöhnlichen Teichen hinreichend große Erfolge zu erzielen. Man steigert deswegen die Wirkung der beiden Faktoren durch Vergrößerung der Oberfläche der zu verdunstenden oder verdampfenden Flüssigkeit in den sog. Gradierwerken, die früher in größtem Maße zur Eindickung von Kochsalzsolen verwendet wurden. Heute ist deren Betrieb für die Saline unwirtschaftlich, man fördert gesättigte Sole. Die Solegradierwerke werden nur noch für Heilzwecke in den Bädern betrieben.

Gradierwerke werden auch in der Maschinentechnik angewendet. Hier ist jedoch der Hauptzweck nicht die Trennung zweier Körper voneinander, sondern lediglich die Abkühlung der Flüssigkeit durch die Verdampfung eines Teiles der Flüssigkeit selbst. Die Gradierwerke, welche zur Rückkühlung des Kondenswassers oder des zu Kühlzwecken benutzten warmen Wassers dienen, besitzen an Stelle der Dornbündel zumeist Tropflatten aus Holz. Die von den Latten niederrieselnden Wassertropfen bieten der durchstreichenden Luft ausreichend Gelegenheit, Wasserdampf aufzunehmen. Hierdurch wird den Tropfen Wärme entzogen, und das zurückbleibende Wasser kühlt sich demgemäß ab. Während bei den gewöhnlichen Gradierwerken Sonne und Wind zur Verdunstung beitragen, schließt man die Sonnenwirkung bei den Rückkühlanlagen mit Kühltürmen zumeist aus. Vielfach werden neuerdings eiserne Kühltürme verwendet — sog. Kaminkühler — welche eiserne Verteilungsflächen besitzen, zumeist in Form von senkrechten, dicht neben- und aufeinander sitzenden Blechrohrstutzen. Die zur Abkühlung dienende Luft wärmt sich beim Passieren der Tropfgestelle an und steigt in dem kaminartigen Aufbau mit ziemlich großer Geschwindigkeit nach oben, so daß in einfachster Weise der nötige starke Luftwechsel erzielt wird.

Bei hinreichend lebhaftem Luftwechsel gelingt es, das Wasser noch unter die Lufttemperatur abzukühlen. In den Tropen wendet man für die Kühlung von Gebrauchswässern öfters Streudüsen an, welche das Wasser staubfein zerteilen. Die Sammelbecken sind überdacht, um die Wirkung der Sonne auf das gekühlte Wasser auszuschalten. Auch mit dieser Einrichtung gelingt es, die Wassertemperatur erheblich unter die Lufttemperatur herabzukühlen.

2. Abdunsten und Abdampfen durch unmittelbare Übertragung der Wärme von Heizgasen oder Brennstoffen.

Die zweite Art von Abdampfapparaten, die für die chemische Technik hauptsächlich mit in Frage kommt, benutzt die Verbrennungswärme der Heizstoffe. Die Übertragung der Wärme kann hierbei

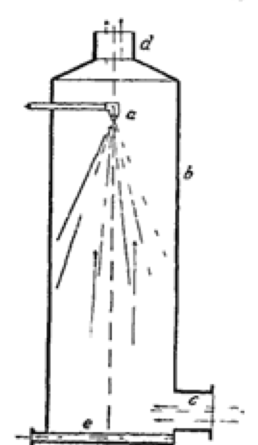
a) unmittelbar durch Berührung der Heizgase mit der Flüssigkeit oder

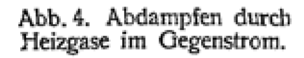
b) mittelbar durch Beheizung der Wände der Abdampfapparate erfolgen; oft werden beide Heizarten miteinander vereinigt.

a) In der einfachsten Anordnung besteht die Einrichtung zum Verdampfen einer Flüssigkeit durch unmittelbare Berührung mit den Heizgasen aus einer Düsenanlage, welche die Flüssigkeit in feinst verteiltem Zustande in den von den Heizgasen erfüllten Raum hineinspritzt. Die Heizgase können der Flüssigkeit entgegenströmen (Gegenstrom) oder die gleiche Richtung wie sie besitzen (Gleichstrom). Der Raum, in dem der Wärmeaustausch vor sich geht, kann in der senkrechten oder wagrechten Richtung seine größte Ausdehnung besitzen.

In der Abb. 4 ist eine solche Düsenanordnung in einem vertikalen Rohre (Turm, Schacht) für Gegenstrom angegeben. Durch die Düse *a* strömt die abzudampfende Flüssigkeit in das Innere des Turmes. Die Heizgase treten unten bei *c* durch einen oder mehrere Rohrstutzen, einen Ring-

kanal mit Schlitzen od. dgl. in den Turm ein und strömen nach oben, um bei *d* zu entweichen. Die eingedickte Flüssigkeit oder der feste Rückstand sammelt sich bei *e*, um abgelassen oder entfernt zu werden. Die Größe der Flüssigkeitströpfchen oder die aufsteigende Geschwindigkeit der Heizgase muß so bemessen werden, daß letztere vom Luftzug nicht durch den Abzugschlot *d* fortgeführt werden. – Immer muß aber eine besondere Einrichtung hinter *d* eingeschaltet werden, um mitgerissenen Staub oder mitgerissene Tröpfchen abzufangen.




Abb. 4. Abdampfen durch Heizgase im Gegenstrom.

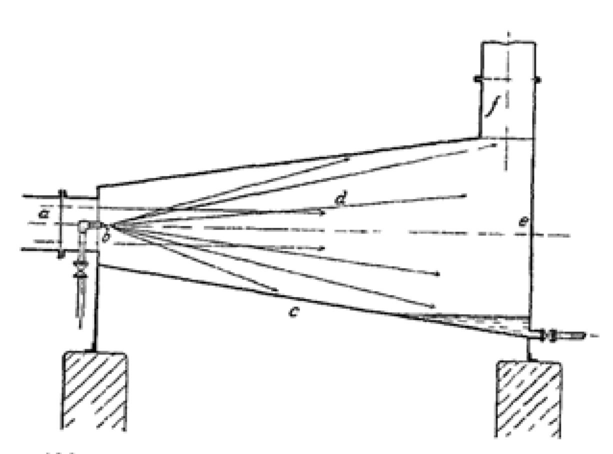


Abb. 5. Abdampfen mittels Heizgase im Gleichstrom.

Bei wagerechter Anordnung und, wenn Gleichstrom gewählt wird, wie sie Abb. 5 zeigt, treten die Heizgase bei *a* ein und strömen mit den Flüssigkeitströpfchen, die durch die Brause *b* eintreten, in der Pfeilrichtung weiter. Der Boden *c* des Austauschraumes *d* ist zweckmäßig etwas geneigt anzuordnen, damit die Flüssigkeit oder der Rückstand sich am Auslaufende *e* sammelt, um abgelassen werden zu können. Die Gase entweichen durch den Abzugschlot *f*. – Anwendbar sind derartige Einrichtungen nur für solche abzudampfenden Stoffe, bei denen die unmittelbare Berührung durch Verunreinigung, Verstaubung, Oxydieren u. dgl. nicht nachteilig wirkt.

Abb. 6 und 7. Vorrichtung zur Eindampfung von Restlaugen im Gegenstrom.

Eine Einrichtung, wie sie für die Eindickung von Restlaugen in Gebrauch ist, zeigen die Abb. 6 und 7.

Der Eindampfturm (Abb. 6 und 7) arbeitet im Gegenstrom. Die einzudickende Flüssigkeit wird durch die Flügelpumpe *P* zum Teil durch *w*, bzw. *p* und p_1 von unten in die Doppelwandung B_1 des Turmes *B* und teilweise durch w_1 von oben in die Brause *H* (s. Abb. 7) und den Ringkanal *F* in den Turm gedrückt. Beim Emporsteigen wärmt sich die Lauge in *B* bzw. B_1 an, tritt am oberen Ende aus *B* und B_1 nach innen über und rieselt an den heißen Wandungen herab. Die aus der Brause *H* und dem Ringkanal *F* austretende Lauge strömt in Regenform hernieder und wird von den aufsteigenden Heizgasen erhitzt. Eine weitere Erhitzung findet auf dem Herde *D* des Calcinierofens *A* statt, über welchen die Feuergase zuerst hinwegstreichen.

In Abb. 8 ist die Anwendung des Gleichstromes erläutert.

Die Flüssigkeit wird in den Turm *B* durch Düsen *D* unter starkem Drucke hineingespritzt und steigt mit den Feuergasen zusammen eine gewisse Wegstrecke in die Höhe. Nachdem die einzelnen Tropfen ihre lebendige Kraft verzehrt haben, fallen sie auf den Herd zurück und werden in der vorbeschriebenen Weise weiter erhitzt. Um die Wärme der Feuergase weiter auszunutzen, sind am oberen Ende des Turmes mehrere übereinanderliegende Abdampfpfannen *F* angeordnet, die durch die Pumpe *H* mittels der Rohrleitungen *k* mit Flüssigkeit gefüllt werden. Ein Teil der Flüssigkeit verdampft, der Rest wird im Behälter *E* gesammelt, von wo aus die Druckpumpe saugt, welche die Strahldüsen *D* versorgt.

Auf die vorbeschriebene Weise kann man die verschiedenartigsten Flüssigkeiten behandeln. Mit Vorteil wird die Düsenverdampfung angewendet, wenn man Salzlaugen zur Trockne verdampfen und das verbleibende Salz in feinster Verteilung gewinnen will. Oft auch kann man die vorbeschriebene Art bei solchen Flüssigkeiten anwenden, die in erhitztem Zustande die Gefäßwände zerstören.

Für die Konzentration von Säuren, besonders von Schwefelsäure (s. d.), wendet man in ausgedehntem Maße flache Schalen aus keramischem Stoff (Porzellan) oder Quarzgut an, um und über welche die Heizgase streichen. Die Schalen sind treppenförmig übereinander aufgestellt, und die Säure durchrieselt, entgegen dem Strome der Heizgase, die Schalenreihen in absteigender Richtung.

Abb. 8. Vorrichtung zum Eindampfen von Restlaugen im Gleichstrom.

b) Im vorstehenden ist schon die zweite Art des Abdampfens berührt worden, nämlich die Verdampfung von Flüssigkeiten in von Feuergasen bespülten Behältern. Die einfachste Art solcher Apparate ist der gewöhnliche Kochkessel, aus Metall oder einem keramischen Baustoff bestehend, von unten beheizt. Je nach dem Verwendungszweck, der Menge der zu behandelnden Flüssigkeit und den

Eigenschaften derselben wechseln Form, Größe und der Baustoff des Kessels. Nach diesen Gesichtspunkten entscheidet es sich auch, ob das Abdampfen bei gewöhnlichem atmosphärischen Drucke, unter Über- oder Unterdruck erfolgen soll. Auch die Art der Beheizung wird zuweilen beeinflußt — wenn auch nicht in erster Linie — durch die vorgenannten Gesichtspunkte; auf diese wirkt vielmehr zumeist die Frage der Brennstoffbeschaffung entscheidend ein.

Der gewöhnliche runde oder viereckige Kochkessel wird üblicherweise bei gewöhnlichem Drucke mit Feuer beheizt. Er ist in seiner allgemeinsten Form als Küchentopf schon seit Urzeiten bekannt und wird auch in der chemischen Technik in ausgedehntestem Maßstabe angewendet. Fast keiner der vielen Zweige chemischer Industrie vermag ohne dieses einfachste aller chemischen Geräte zu bestehen, das vielfach in ganz außerordentlich großen Abmessungen ausgeführt wird.

Ein einfacher, unmittelbar beheizter Kessel, wie er in der Soda- oder Sulfatindustrie häufig verwendet wird, ist in Abb. 9 dargestellt.

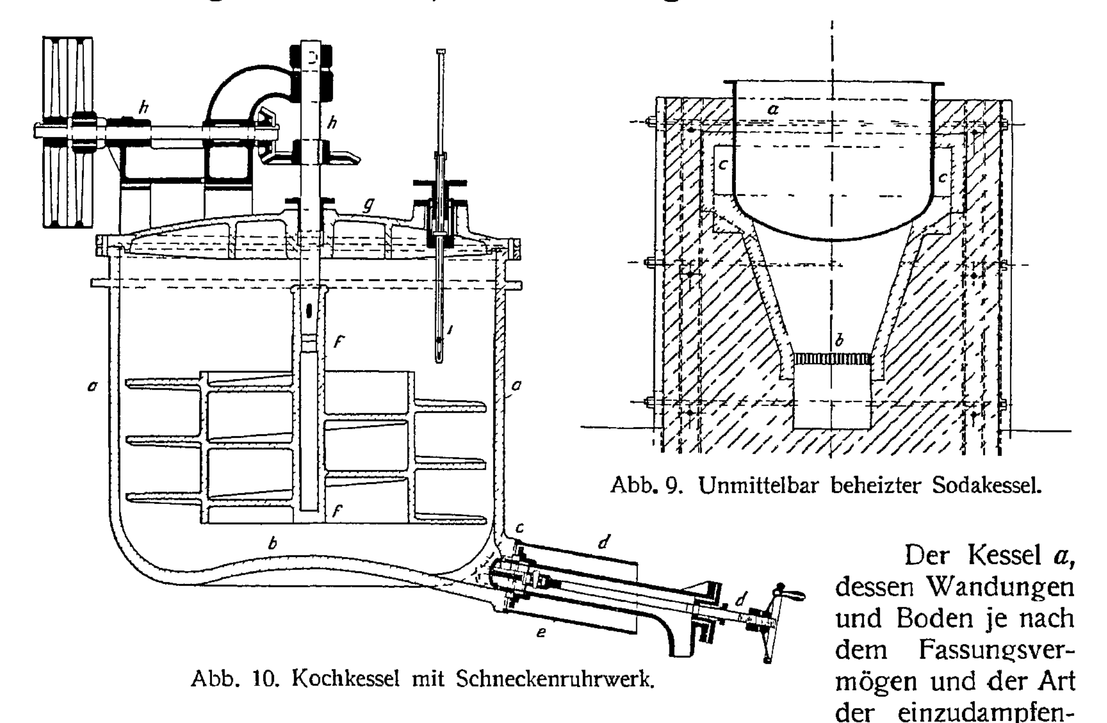


Abb. 9. Unmittelbar beheizter Sodakessel.

Abb. 10. Kochkessel mit Schneckenruhrwerk.

Der Kessel *a*, dessen Wandungen und Boden je nach dem Fassungsvermögen und der Art der einzudampfenden Flüssigkeit oft recht beträchtliche Stärke zeigen kann — bis zu 150 *mm* und mehr —, sitzt in einer Feuerungsanlage über einem Plan- oder Treppenrost *b*. Das Feuer schlägt häufig unmittelbar gegen den Boden und zieht entweder unmittelbar in den Fuchs, oder seine Wärme wird noch in einem Ringkanal *c* weiter ausgenutzt, bevor sie in den Fuchs gelangt. Diese unmittelbare Bodenbeheizung ist aber dann unzweckmäßig, wenn sich bei der Abdampfung Feststoffe abscheiden. Diese lagern sich dann auf dem Kesselboden ab, erschweren die Wärmeabfuhr an die Flüssigkeit, und eine Überhitzung des Kesselbodens und seine frühzeitige Zerstörung sind die Folge. Man schützt in solchen Fällen den Boden vor der unmittelbaren, strahlenden Wärme der Feuerung.

Ein Kochkessel mit Schneckenrührer ist in Abb. 10 wiedergegeben. Der Kessel dient zu den verschiedenartigsten Zwecken und wird bis zu den größten Abmessungen, welche die Technik bewältigen kann, hergestellt. Der Baustoff ist in der Regel Gußeisen. An den geraden Mantel *a* schließt sich, wie die Abbildung erkennen läßt, ein einwärts gewölbter Boden mit sanftem Übergang an. Diese Form gestattet die bequeme Anbringung eines Ablaßventils *d*, das man zuweilen noch

zweckmäßigerweise, insbesondere wenn der Kessel eingemauert wird, von einer Schutzhülse *e* umgibt. Ein gewölbter Deckel *g* trägt ein Rührwerk *h*, auf dessen senkrechter Welle ein freischwebender doppelter Schneckenrührer *f* befestigt ist. Zur Überwachung der Temperatur dient das Thermometer *i*.

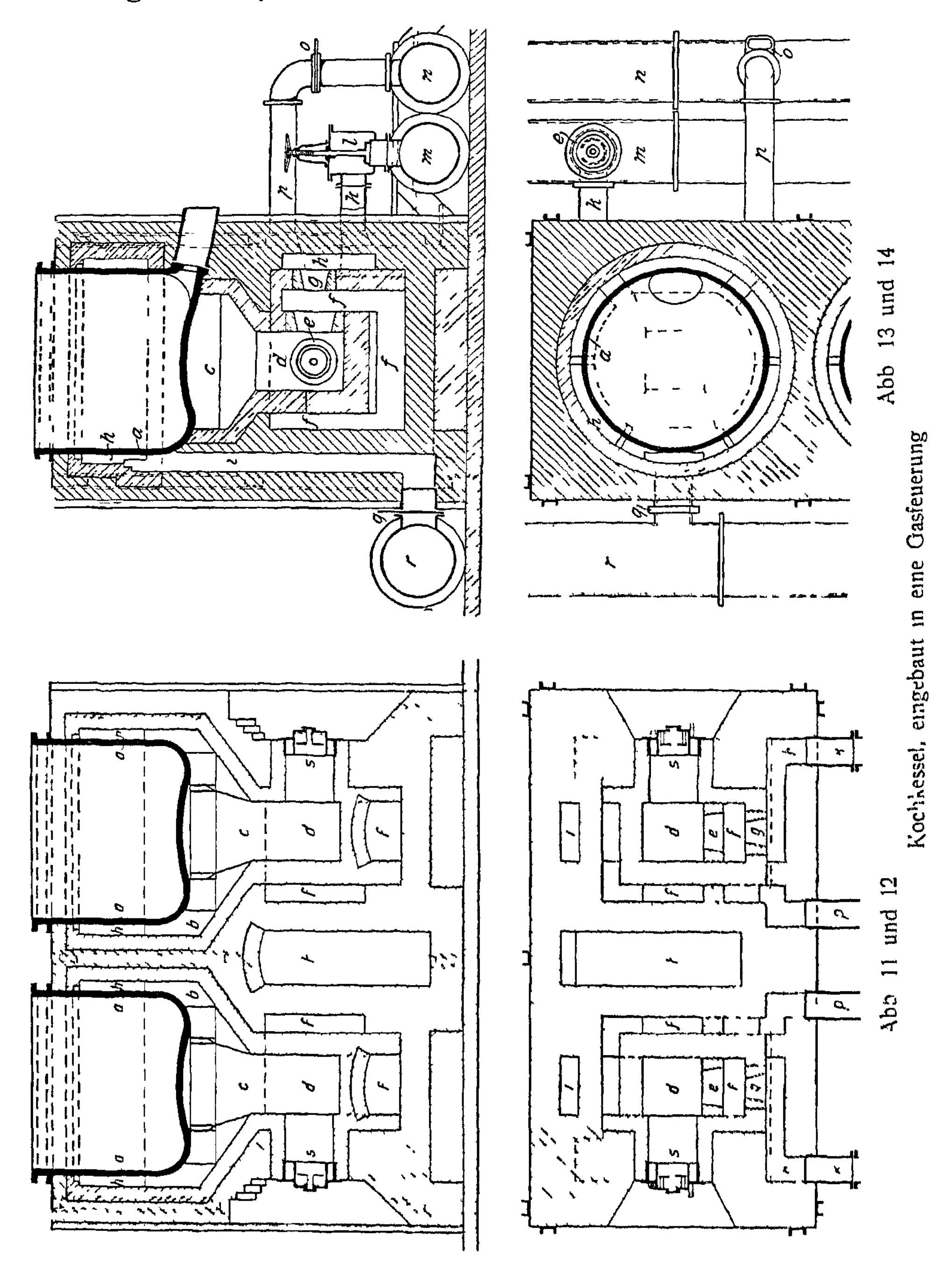


Abb. 11 und 12 — Abb. 13 und 14
Kochkessel, eingebaut in eine Gasfeuerung

Die Anordnung solcher Kochkessel in einer mit Gas beheizten Feuerungsanlage lassen die Abb. 11—14 erkennen. Der Kessel *a* überspannt einen Raum *c*, in welchem die aus dem Schachte *d* aufsteigende Flamme sich frei entfalten kann. Soll der Kessel möglichst hoch erhitzt werden, wird er, auf kräftigen Trägern hängend, möglichst freischwebend angeordnet, um gefährliche Spannungen infolge ungleichmäßiger Erwärmung zu vermeiden. Wird der Kessel nicht so scharf beheizt, dann

kann man ihn auf dem Mauerrande von *c* lagern. Die Heizgase steigen durch kleine Schächte *b* in die Höhe und werden in einem Ringkanal *h* gesammelt, so daß *a* auch noch von der Seite her beheizt wird. Die Gasfeuerung arbeitet mit Überdruck; das Heizgas strömt demgemäß mit einer gewissen Geschwindigkeit aus der Düse *g* in die weitere Mischdüse *e*. Hier mischt es sich mit der beim Durchstreichen des Kanals *f* vorgewärmten Luft. Das Gaszuleitungsrohr *m* ist mit den Absperrventilen *l* versehen, durch welche die genaue Regelung der durch die Stutzen *k* in die Feuerung strömenden Gasmenge bewirkt wird. Die zur Verbrennung nötige Luft strömt durch die Stutzen *p* in die Kanäle *f*. Ihre Menge ist durch Schieber *o* ebenfalls genau regulierbar, so daß aus *n* nur die eben notwendige Menge ausströmen kann. Sind die Feuerungen an Schornsteinen mit lebhaftem Zuge angeschlossen, dann ist es erforderlich, hinter dem Fuchs *i* noch einen Schieber *q* einzubauen, um das Sammelrohr *r* von der Feuerung beliebig absperren zu können.

Die Anordnung mit besonderen Sammelrohren für Luft, Frischgas und Abgase wird dann vorteilhaft sein, wenn die Feuerungen nicht zu ebener Erde, sondern in einem höheren Gebäudestockwerk liegen, und wenn die Träger desselben nicht noch durch schwere Fundamente, wie sie gemauerte Kanäle für die verschiedenen Gase bedingen würden, belastet werden sollen.

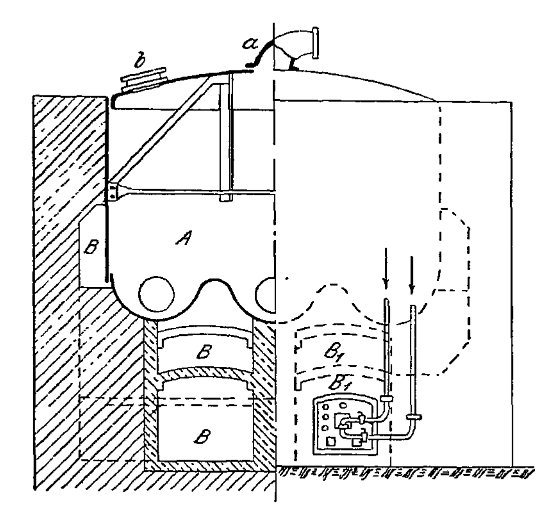


Abb. 15. Kessel zur Destillation von Erdöl.

In größtem Maßstabe werden die unmittelbar beheizten Kochpfannen in der Kochsalzindustrie (s. Natriumchlorid) angewendet; eine große Anzahl Salinen arbeitet heute noch rückständigerweise mit solchen Siedepfannen. Ihre Ausmaße sind oft ganz bedeutend. Pfannen von 5—12 *m* Breite und 20 bis über 40 *m* Länge sind keine Seltenheit.

In der Erdölindustrie (s. Erdöl) werden Kochkessel angewendet, die man eigentlich als Destillierapparate ansprechen kann, wenn sie sich auch in der Form und Ausführung den Dampfkesseln älterer Bauart mehr nähern als den üblichen Destillierapparaten. Der Vollständigkeit halber seien 2 Vertreter dieser Kessel hier beschrieben. Da es sich hier in der Regel um die Bewältigung großer Mengen handelt, sind die Kessel zumeist von sehr großem Fassungsvermögen. Mit dem steigenden Inhalt nimmt die Heizfläche nicht in gleichem Maße zu. Man muß also, um die nötige Berührungsfläche für die Feuergase zu schaffen, durch besondere Formgebung der Kesselwände und den Einbau von Flammrohren für die Herstellung der erforderlichen Heizfläche sorgen. Abb. 15 läßt die Form eines solchen Kessels erkennen, der im allgemeinen an die alten Kofferkessel erinnert, die zu Anfang und Mitte des vorigen Jahrhunderts als Dampferzeuger in Gebrauch waren. Der Fassungsraum beträgt 100—300 m^3, setzt also sehr große Apparate voraus. Der Kessel *A* hat einen 3fach gewölbten Boden und einen schwach nach oben gewölbten Deckel, auf welchem die Abzugstutzen *a* sitzen. Da die Kessel häufig mit Rückstandsöl geheizt werden, zeigt die obenstehende Figur eine solche Brenneranlage. In den überwölbten Verbrennungsräumen *B*, B_1 erfolgt die Flammenentwicklung; um bei der hohen Verbrennungstemperatur der Öle den Boden des Kessels nicht zu schnell zu zerstören, ist dieser durch das Gewölbe durchgehends geschützt. Die Flamme kehrt am rückwärtigen Ende des Kessels nach vorn zurück und steigt in die Seitenzüge, um da zum Schornstein zu ziehen.

Der Form der gewöhnlichen Walzendampfkessel nähert sich der Kochkessel (Abb. 16 und 17). Dieser Kessel besitzt nur Unter- und Seitenzüge. Die Flamme schlägt vom Roste *A* über die Feuerbrücke *B* in den überwölbten Zug Z_1 und teilweise durch schräge Löcher im Schutzgewölbe *C* unmittelbar unter den Kessel. Von hier steigen die Gase aufwärts in den Seitenzug Z_2a und gehen von da zum Fuchs. Wenn der Inhalt des Kessels so weit verdampft ist, daß die Wandung an den

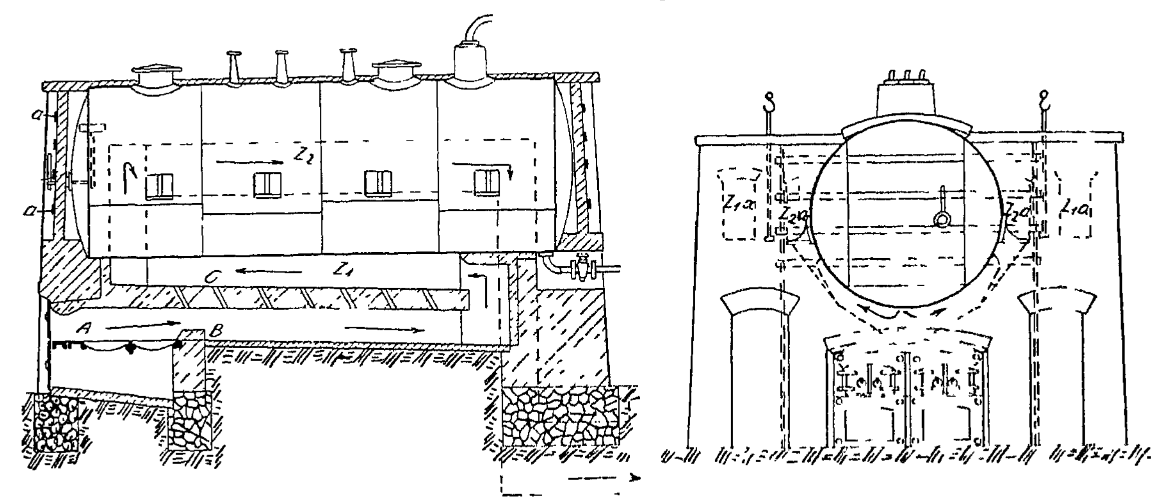


Abb. 16 und 17. Walzenkessel zur Destillation von Erdöl.

Zügen Z_2 nicht mehr von Flüssigkeit bedeckt ist, so daß die Gefahr einer schädlichen Überhitzung vorliegt, werden die Heizgase unmittelbar in die Züge Z_1a geleitet, um alsbald in den Fuchs zu strömen.

An dieser Stelle sei erwähnt, daß die verbreitetste Art von Abdampfkesseln, welche die erzeugten Dämpfe unter mehr oder minder großem Überdruck entlassen, die bekannten Dampfkessel sind. Da ihr Hauptzweck nicht die Trennung zweier Flüssigkeiten oder einer Flüssigkeit von einem festen Körper ist, sei hier nicht weiter auf ihre Beschreibung eingegangen (s. Dampferzeugung).

3. Abdampfen unter Beheizung durch Dampf.

Eine sehr große Verbreitung und außerordentlich vielseitige Ausgestaltung ihrer Bauart haben die mit Dampf beheizten Abdampfapparate gefunden. Die Beheizung kann

a) durch unmittelbares Einleiten von gespanntem, auch überhitztem Dampf erfolgen, oder

b) mittelbar, durch Zwischenschaltung von Metall- oder anderen Baustoffwänden (Heizfläche der Verdampfer);

endlich kann das Verdampfen selbst, außer unter gewöhnlichem atmosphärischen Drucke auch bei Überdruck oder Unterdruck (Vakuum) oder einer Verbindung verschiedener Druckstufen vor sich gehen.

Beheizung durch Dampf unter gewöhnlichen Druckverhältnissen.

a) Bei der unmittelbaren Einleitung von Heizdampf (Einschnattern) handelt es sich zumeist um die Entfernung niedrigsiedender Flüssigkeiten. Bei solchen Flüssigkeiten, deren *Kp* nahe bei dem des Heizmittels liegt, kann es sich bei der unmittelbaren Beheizung nicht um die Entfernung erheblicher Flüssigkeitsmengen handeln, da durch den kondensierenden Dampf zumeist so viel oder mehr an Flüssigkeit zugeführt wird, wie in Dampfform entweicht. Beim Einleiten des Dampfes in eine

Flüssigkeit wendet man zumeist ein einfaches Rohr an; falls das hierbei entstehende knatternde Geräusch störend wirkt, kann man ein Verteilungsorgan anwenden, welches den Dampfstrahl vielfach zerteilt und hierdurch die Mischung von Flüssigkeit und Dampf geräuschlos erfolgen läßt. Am einfachsten kann dies mit einem gelochten Rohr erzielt werden, durch welches der Dampf austritt. Das Rohr kann hierbei verschiedenartig angeordnet sein, z. B. wie Abb. 18 zeigt, in Schlangenform. Aber auch dann erfolgt das Einströmen nicht geräuschlos.

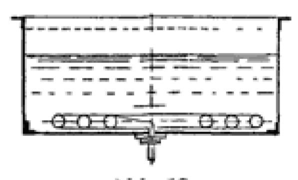


Abb. 18. Abdampfen durch Einleitung (Einschnattern) von Heizdampf.

Eine bessere Form von Anwärm- oder Dampfheizapparaten sind die Düsenmischer, wie aus den Abb. 19 bis 23 erkenntlich ist. Der Dampf tritt durch eine Düse in ein geschlitztes Rohr ein, wo er sich sofort mit der Flüssigkeit innig mischen kann. Will man auch das hierbei noch auftretende geringe Geräusch vermeiden, läßt man durch eine besondere Vorrichtung Luft in die Düse einsaugen (*L* in Abb. 19, 20 und 21 sowie die kleinen Luftröhrchen, Abb. 22 und 23). Da das Geräusch seine Ursache lediglich in der Bildung leerer Räume bei der energischen Kondensation des Wasserdampfes hat, die von den hineinstürzenden Wassermengen unter Schallwirkung ausgefüllt werden, wirkt die eingeführte Luft wie ein Polster, also geräuschdämpfend.

Die Mischapparate können, wie Abb. 22 zeigt, entweder ganz im Innern des Flüssigkeitsbehälters sitzen oder außen (Abb. 23) angebracht und durch geeignete

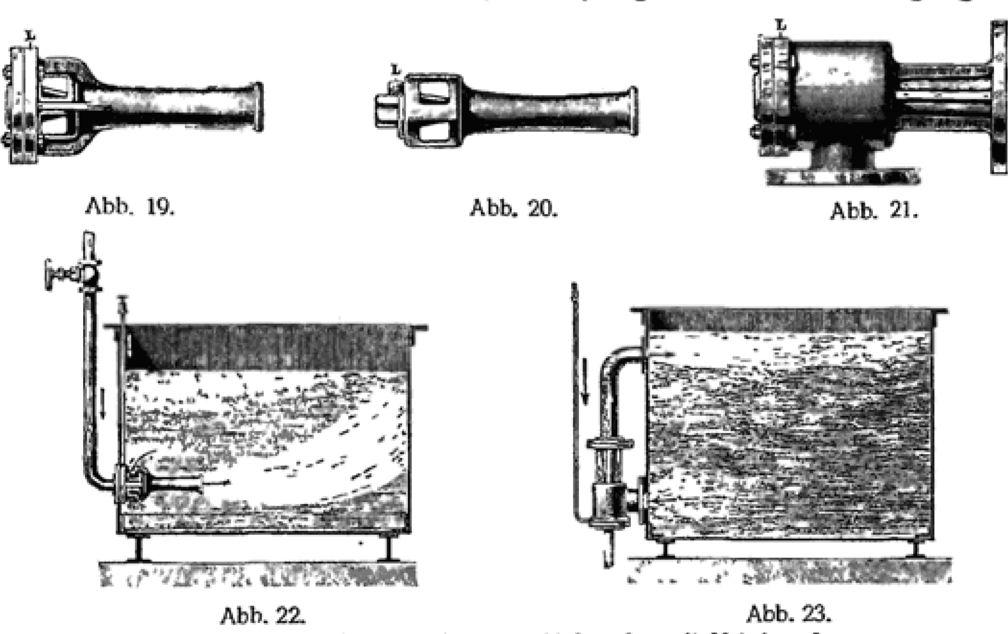


Abb. 19. Abb. 20. Abb. 21.

Abb. 22. Abb. 23.

Abb. 19–23. Düsenmischer zum Abdampfen mit Heizdampf.

Rohrleitungen mit dem Innern verbunden sein. Die beigemischte Luft tritt bei *L* in die Mischdüse ein. Ihre Menge kann durch eine Regulierschraube geregelt werden, die am Ende eines kleinen, bei *L* eingeschraubten Gasrohres sitzt.

Wenn der Kochpunkt (Siedepunkt) der Flüssigkeit erreicht ist und das eigentliche Abdampfen somit begonnen hat, pflegt das Geräusch zumeist von selbst aufzuhören. Ein Abdampfen von Teilen der ursprünglichen Flüssigkeit ist aber dann nur noch möglich, wenn deren Verdampfungswärme kleiner ist als die des kondensierenden Wasserdampfes. Als Abdampfung ist ihre unmittelbare Beheizung sehr verschwenderisch in bezug auf die Ausnutzung des Heizmittels. Der kondensierende Wasser-

dampf bewirkt eine dauernde Verdünnung durch Wasser; deshalb im allgemeinen nur üblich, wo es sich um das Abdestillieren von Bestandteilen der Flüssigkeit handelt.

b) Bei der mittelbaren Wärmezufuhr ergibt sich eine Reihe von Forderungen, die erfüllt werden müssen, wenn die Abdampfapparate richtig arbeiten sollen. Das Anwärmen und Kochen soll deshalb kurz erläutert werden.

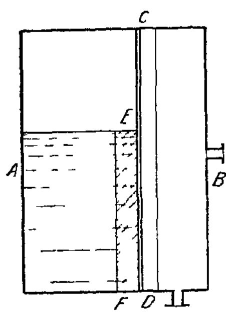


Abb. 24. Schema für Anwärmen und Kochen.

Die zwei Gefäße *A* und *B* seien durch eine Wand *CD* getrennt. In *B* befindet sich das Heizmittel, zumeist Wasserdampf, in *A* die zu erwärmende Flüssigkeit (Abb. 24). Die Wand *CD* leitet die Wärme des Heizmittels, welches die Temperatur t_1 besitzt, zur Flüssigkeit mit der niedrigeren Temperatur t. Allmählich steigt in der zunächst der Wand *CD* befindlichen Flüssigkeitsschicht *EF* die Wärme bis zur Temperatur t_2. Findet an der Wand *CD* keine Bewegung – Strömung oder Umlauf der Flüssigkeit – statt, dann tritt die Wärme durch *CD* und *EF*, welches hierbei wie eine zweite Leitfläche wirkt, in die entfernteren Flüssigkeitsschichten allmählich über. Dieser Vorgang würde sich wiederholen, bis die ganze Flüssigkeit die Temperatur t_2 angenommen hätte. Das Wärmeleitungsvermögen von Flüssigkeiten ist im Verhältnis zu dem von Metallwänden gering, und die übertragene Wärmemenge ist umgekehrt proportional zur Dicke der wärmeleitenden Schicht. Aus diesem Grunde ist es geboten, die Schicht *EF* möglichst schnell zu entfernen, damit neue Flüssigkeitsteile in Berührung mit *CD* kommen können. Dies kann durch mechanisch wirkende oder natürliche Mittel erzielt werden.

Liegt die wärmeleitende Fläche *CD* horizontal (Abb. 25) und befindet sich das Heizmittel unten in *B*, die zu erwärmende Flüssigkeit in *A*, dann vermag die zunächst *CD* befindliche erwärmte Flüssigkeitsschicht infolge ihres nunmehr verringerten *spez. Gew.* eine Lagenveränderung durch Emporsteigen in der kälteren, schwereren Flüssigkeit herbeizuführen. Naturgemäß kann diese Schicht als Ganzes nicht emporsteigen, sie teilt sich vielmehr in einzelne, aufwärts gerichtete Ströme, denen abwärts gerichtete Ströme der kälteren Flüssigkeit das Gleichgewicht halten. Beide Ströme hindern sich, da sie ungeregelt verlaufen, in ihrer Bewegung, das Anwärmen und Kochen verläuft demnach nicht gleichmäßig. Würde sich die zu erwärmende Flüssigkeit unten und das Heizmittel oben befinden, wäre eine vollkommene Erwärmung ausgeschlossen. Die der Wand *CD* zunächst befindliche Flüssigkeitsschicht würde unbeweglich über der kälteren Hauptmenge stehen bleiben und die weitere Wärmeübertragung bis zur Unwirksamkeit verlangsamen.

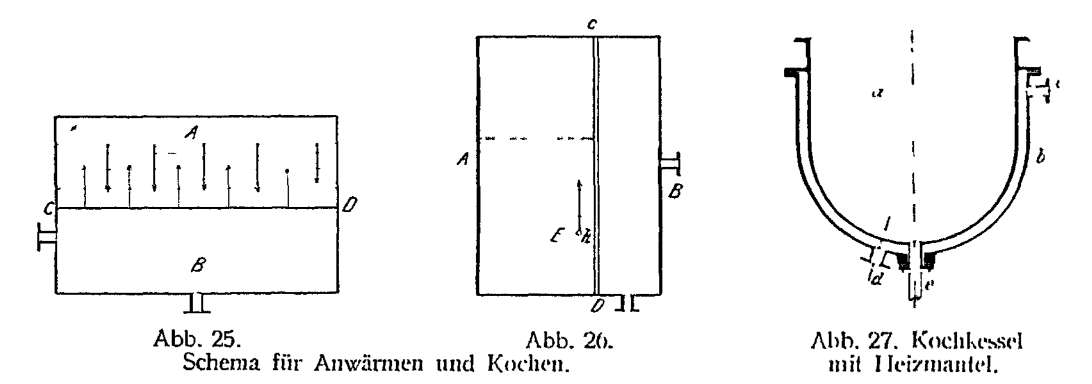


Abb. 25. Abb. 26.
Schema für Anwärmen und Kochen.

Abb. 27. Kochkessel mit Heizmantel.

Die Temperatursteigerung hört auf, wenn die zu erwärmende Flüssigkeit den *Kp* erreicht hat (Abb. 26). Die Dampfbildung setzt unmittelbar an der Fläche *CD* ein. Ein solches Bläschen *k* steigt, infolge seines im Verhältnisse zur Flüssigkeit selbst ungemein geringen *spez. Gew.* nach seiner Loslösung von *CD* in die Höhe und strömt zur Oberfläche. Diese Bewegung geht mit so beträchtlicher Schnelligkeit vor sich, daß auch Teile der Flüssigkeit mit nach oben gerissen werden, so daß eine lebhafte Strömung und Lagenverschiebung der einzelnen Flüssigkeitsteilchen entsteht. Könnte der Dampf, der sich zunächst der Wand *CD* entwickelt, nicht entweichen, dann wäre die Behinderung des Siedens noch empfindlicher als beim Anwärmen, da ruhender Dampf ein noch schlechterer Wärmeleiter ist als Flüssigkeit. Der als Heizmittel dienende Dampf in *B* kondensiert sich an *CD*, überzieht die wärmeleitende Wand mit einer Flüssigkeitsschicht, die ihrerseits wiederum die Wärmeleitung von *B* nach *A* ungünstig beeinflußt.

Es ist also erforderlich, daß einesteils die Dampfblasen der abzudampfenden Flüssigkeit und andererseits das Kondenswasser des Heizdampfes sich möglichst schnell und ungehindert von der Wärmeleitungswand *CD* entfernen können.

Das Lösungsmittel verdampft nach Maßgabe der Wärmezufuhr von dem Heizmittel zur einzudampfenden Lösung und entweicht als „Brüden“ (Wasserdampf).

Als treibende Kraft für den Wärmeübergang muß man das Temperaturgefälle ansehen. Während man im allgemeinen bei Wärmern den Temperaturunterschied zwischen dem Heizmittel und der Flüssigkeitstemperatur als Wärmegefälle annimmt, muß man bei Verdampfern die besonderen Ver-

hältnisse berücksichtigen, die das Temperaturgefälle beeinflussen. Das gesamte Temperaturgefälle (t_1 bis t_2) wird in verschiedene Einzelgefälle, nach Abb. 28, zerlegt.

t_1 bis t_3 Temperaturabfall des Heizdampfes im Heizkörper vom Eintritt bis zur Heizwand durch Spannungsabfall;

t_3 bis t_4 Temperaturabfall durch an der Heizwand abfließendes Kondenswasser;

t_4 bis t_5 Temperaturabfall durch die an der Heizwand anhaftende Kondenswasserschicht;

t_5 bis t_6 Temperaturabfall durch die Verunreinigung der Heizfläche auf der Heizdampfseite durch Ölablagerungen, Rost, Oxydschichten u. dgl.;

t_6 bis t_7 Temperaturabfall in der eigentlichen Heizwand (Rohrwand bei Heizrohren), beeinflußt durch den Baustoff der Heizfläche;

t_7 bis t_8 Temperaturabfall durch Krusten auf der Heizfläche der Flüssigkeitsseite;

t_8 bis t_9 Temperaturabfall durch die an der Heizfläche bzw. Kruste anhaftende Flüssigkeitsschicht;

t_9 bis t_{10} Temperaturabfall durch die Siedepunkterhöhung der Flüssigkeit;

t_{10} bis t_{11} Temperaturabfall durch die Siedepunkterhöhung infolge des Flüssigkeitsdruckes auf die Heizfläche, bedingt durch die Höhe des Flüssigkeitsstandes über der Heizfläche;

t_{11} bis t_2 Temperaturabfall durch den Spannungsabfall des Brüdens, abhängig von der Bauart des Verdampfers.

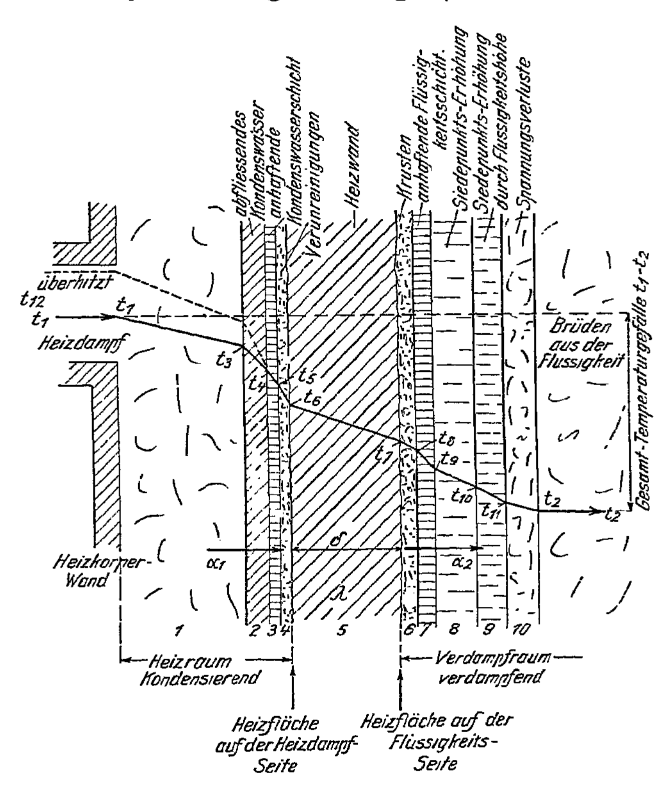


Abb. 28. Die Einflüsse auf das Temperaturgefälle.

Zur theoretischen Berechnung der Wärmeübergangszahl käme in bezug auf die Heizfläche nur das Teilgefälle t_3 bis t_9 in Frage; aber es handelt sich hier nicht um die Heizfläche allein als einen Teil, sondern um den ganzen Verdampfer. Je nach der Bauart werden die Verdampfer besser oder schlechter mit einem bestimmten Gesamttemperaturgefälle fertig. Für die Beurteilung der Verdampfer muß daher das ganze Temperaturgefälle t_1 bis t_2 in Rechnung gesetzt werden. Diese Temperatur wird man bei genügenden Vorsichtsmaßregeln genügend genau messen können, während im allgemeinen die Temperaturen t_3 bis t_{11} einer unmittelbaren Messung schwer zugänglich sind. Immer sollte man die Meßangaben des Thermometers durch Druckmesser überwachen.

Tritt der Heizdampf überhitzt zum Heizkörper mit t_{12}, dann wird seine Überhitzungswärme im abfließenden Kondenswasser auf dessen Temperatur (auf t_3 bis t_4) sinken. Für das Temperaturgefälle wird man im allgemeinen die Überhitzungstemperatur t_{12} nicht in Rechnung stellen können, da ihr Einfluß gegenüber der Temperatur des Sattdampfes t_3 und seinem größeren Wärmeinhalte nicht sicher bestimmbar ist.

Tabelle II. Mindesttemperaturgefälle.

	Die Verdampfung hört auf		Für die Praxis ergibt sich		Nach
	bei geringerem Temperaturgefälle als t_3—t_9 in Graden	bei % Wassergehalt	bei Abfülltemperatur t_9 in Graden	Mindest-Heizdampftemperatur t_1 in Graden	
Wasser	6—7	100	100	107	CLAASSEN, Ztschr. d. Ver. Dtsch. Zuckerind. März 1903
Frischer I. Rübenzucker-Krystallbrei	20—22	9—10	80	102	
Mehrfach eingedampfter I. Rübenzucker-Krystallbrei	27	13,5	80	107	
Ablaufsirupe von Rübenzucker . .	22—25	12,5—17,7	85—90	110—115	
Rübenzuckermelasse	16—17	10	—	—	
Kochsalzsole	15—20	75	—	—	
Natronlauge	—	50	—	—	

Abzudampfende Wassermenge F_B (nach Abb. 3) aus 100 *kg* der dünnen Flüssigkeit (Dünnsaft, Dünnlauge) mit $q_{Fl}\%$ Trockengehalt, um die eingedickte Flüssigkeit (Dicksaft, Dicklauge) mit $q_N\%$ Trockengehalt zu erhalten, ist: $F_B = \frac{100\,(1 - q_{Fl})}{q_N}$.

Zur Verdampfung von 1 *kg* Wasser sind erforderlich (ohne die Wärmemenge, die zum Vorwärmen des Saftes auf die Siedetemperatur notwendig ist) an Heizdampf: $D = \frac{606{,}5 - 0{,}695\ t_9}{606{,}5 + 0{,}305\ (t_1 - t_4)}\ kg$.

Hierin ist t_1 die Heizdampftemperatur in Graden, t_4 die Kondenswassertemperatur (liegt im allgemeinen ungefähr in der Mitte zwischen t_1 und t_9) in Graden, t_9 die Temperatur der siedenden Flüssigkeit in Graden Für die hier im allgemeinen in Frage kommenden geringen Temperaturgefälle zwischen t_1 und t_9 von 4° (bei Überdruck) bis 25° (bei Mehrstufen-Vakuumverdampfern) ist ohne belangreiche Fehler damit zu rechnen, daß 1 *kg* Heizdampf 1 *kg* Wasser verdampft. – Die Berechnung für die Praxis wird dadurch sehr vereinfacht und übersichtlicher.

Die stündlich mit je 1 m^2 Heizfläche übertragbare Wärmemenge ist $Q = K \cdot F(t_1 - t_2)$. Wenn der Heizdampf 4 *Atm.* Überdruck hat, seine Temperatur + 151° ist, die Temperatur der siedenden Flüssigkeit gleich + 100°, $\alpha_1 = 6000$, $\alpha_2 = 4000$, $\delta = 0{,}01\ m$ und $\lambda = 40$ ist, dann ist die Wärmedurchgangszahl $K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\alpha_2} + \frac{\delta}{\lambda}} = 2265$; Q ist dann $(151 - 100) \cdot 2265 = 115\,515$ *W. E.* Man könnte demnach mit 1 m^2 Heizfläche 180 *kg* Wasser verdampfen, welches in kaltem Zustande in den Apparat eintritt.

Die aus der Formel 6 errechneten Wärmedurchgangszahlen für K treffen nur für irgend ein örtlich engbegrenztes Element der Heizfläche zu, dort, wo besonders α_1 und α_2 der Annahme entsprechen. In Wirklichkeit ist bei jeder andern Stelle der Heizfläche mit einer andern Zahl zu rechnen. Die Werte aus Formel 6 haben deshalb nur bedingte Zuverlässigkeit; sie sind nur als ein Mittel zu betrachten, um berechnen zu können, wie sich K ändern würde mit einer Änderung von α_1, α_2, der Wanddicke und dem Baustoff. Bei gleicher Bauart des Verdampfers wird man mit einiger Sicherheit vorausberechnen können, wie die Leistung z. B. durch Kupfer- statt Stahlrohre beeinflußt wird. – Infolge von Krustenbildung, unvollkommener Kondenswasserableitung, Luftansammlung u. dgl. liegen die Zahlen der Praxis weit darunter.

In der Tabelle III sind die durchschnittlichen Wärmeübergangszahlen zusammengestellt, mit denen man bei der Abdampfung der Zuckersäfte, von etwa 13° *Bx* (Zuckergehalt) auf 60–70° *Bx*, in Rübenzuckerfabriken rechnet.

Tabelle III.

Durchschnittliche Wärmeübergangszahlen beim Abdampfen von Zuckersäften.

Art	Druckverdampfer		Vakuumverdampfer				Stufe
	1.	2.	I.	II.	III.	IV.	
Dreistufen-Vakuumverdampfer . . .	–	–	3000–2400	2100–1800	900–720	–	W.E./m²/Std./1°
Vierstufen-Vakuumverdampfer . . .	–	–	3000–2400	2400–1800	1800–1200	900–600	
Druckverdampfer .	3500–3000	3000–2400	–	–	–	–	
Gesamttemperaturgefälle mindestens	10	10	8–10	10	12	17	°C

Als Trennwand, Heizfläche zwischen Heizdampf und Flüssigkeit, dienen meistens Heizrohre aus Metall, Schmiedeeisen, Stahl, Gußeisen, Kupfer, Messing u. dgl. Die Baustoffwahl hängt ab von den korrodierenden Einflüssen der abzudampfenden Flüssigkeit und der günstigen Wärmeübertragung.

Als Größe der Heizfläche kann man die ansehen, welche

a) mit dem Heizmittel,

b) mit der abzudampfenden Flüssigkeit in Berührung steht oder

c) eine mittlere, zwischen beiden.

Es erscheint zweckmäßig, stets die Seite der Wandung als Heizfläche in Rechnung zu stellen, die mit der geringsten Wärmeein- oder austrittszahl in Erscheinung tritt. Deshalb rechnet man bei Dampfkesseln mit der „feuerberührten", bei mit Wasserdampf beheizten Verdampfern mit der „flüssigkeitsberührten" Heizfläche. – Bei der Angabe der Heizfläche sollte stets diese nähere Bezeichnung angegeben werden. Dabei sind bei Apparaten mit Heizrohren die Rohrplattenheizwände, die Einwalzstellen der Heizrohre und Rohrschlangen, dickwandigere Umlaufrohre, dickwandige Heizmäntel (bei frei eingehängten Heizkörpern) besonders anzuführen, da sie eine geringere Wärmeübertragungsfähigkeit besitzen und der dünnwandigen, eigentlichen Heizfläche nicht gleichwertig sind.

Die abzudampfende Flüssigkeit fließt

1. entweder durch die Rohre:
   a) die stehend angeordnet sind nach ROBERT (meistgebräuchliche Form in Deutschland) oder mit außen liegenden Umlaufheizkörpern;
   b) die liegend angeordnet sind nach YARYAN;
   c) die geneigt angeordnet sind nach WITKOWICZ;
2. oder um die Rohre, fast immer liegend, zylindrisch oder kofferförmig nach WELLNER-JELINEK.

Tabelle IV. Zweckmäßige Heizrohrabmessungen.

Verwendungszweck						Zähe Flüssigkeiten, Sirup eindicken			Durchmesser
		Wärmer für				Krystallbrei-Vakuumkocher			
		Dünnsaft		Rohsaft, krustenbildend					
			Dicksäfte		Schlammsäfte				
		Verdampfer							
DIN 3 (Normaldm.)		20	25	32	40	50	75	100	*mm*
Patent-Siederohre	innen	–	–	27,5	37	49	70	94,5	„
	außen			3	1,5	4	6	1	„
	außen	–	–	$1^1/_4$	$1^5/_8$	$2^1/_2$	3	4	Zoll
Stahlrohre	innen	20	22	28	36	46	70	94	*mm*
	außen	23	25	32	40	50	75	100	„
Nummer		1	2	3	4	5	6	7	

Die Leistung der Verdampfer ist abhängig von: Größe der nutzbaren Heizfläche; Temperaturgefälle zwischen Heizmittel und Siedetemperatur der Flüssigkeit; Wärmeübergangszahl; von den an die Bauart gestellten Forderungen und von der Zähigkeit der Flüssigkeit.

Die Abdampfapparate für Dampfheizung.

Die einfachste Form eines Abdampfapparates mit beheizter Außenwand ist der Kochkessel mit Heizmantel gemäß Abb. 27. Der gußeiserne, schmiedeeiserne oder sonstwie beschaffene Innenkessel *a* ist von einem gußeisernen oder schmiedeeisernen Dampfmantel *b* umgeben. Der Dampf tritt durch Stutzen *c* ein. Das Kondenswasser läuft durch den Rohrstutzen *d* ab, während durch *e* der Kesselinhalt entleert werden kann.

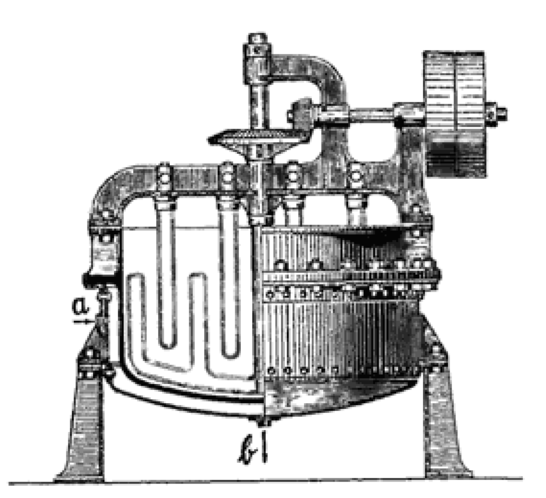


Abb. 29.

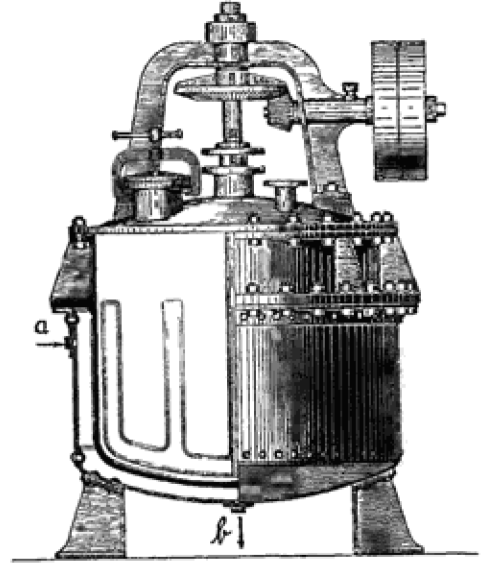


Abb. 30.

Abdampfkessel mit Rührwerk. *a* Dampfeintritt, *b* Kondenswasserabfluß.

Häufig werden die Abdampfkessel mit Rührwerk versehen, um den Wärmeaustausch zwischen Heizmittel und Inhalt zu beschleunigen. Ein solcher offener Rührwerkkessel ist in Abb. 29 wiedergegeben, während Abb 30 einen Abdampfkessel mit Deckel und Rührwerk zeigt. Auch in horizontaler Anordnung werden solche Rührwerkkessel ausgeführt. Der Heizmantel umschließt hierbei nur die untere Hälfte.

Eine besondere Ausbildung hat der äußere Heizmantel in den Fällen gefunden, bei welchen das Material des Kessels aus mehr oder weniger dickwandigem Guß-

eisen bestehen mußte, während man die Höhe der Temperatur des Heizmittels über die sonst zulässigen Grenzen steigern wollte.

Hieraus entstanden die Apparate mit in die Wand eingegossenen Heizelementen in Form von schmiedeeisernen Schlangen oder Taschen. Die ersteren, zuerst von FREDERKING hergestellten Apparate bieten die Möglichkeit, durch Anwendung von hocherhitztem Wasser oder Höchstdruckdampf als Heizmittel die mit gewöhnlichem Dampf erreichbaren Temperaturen weit zu überschreiten. Hierdurch wird eine größere Innentemperatur erzielt, und das glatte Innere des Kessels bietet für den Betrieb manche Annehmlichkeiten.

Abb. 31 zeigt einen gewöhnlichen Abdampfkessel dieser Art. Die schmiedeeiserne druckfeste Heizschlange ist in die verstärkte Wand *c* des Kessels eingegossen. Das Heizmittel tritt bei *a* ein und bei *b* aus.

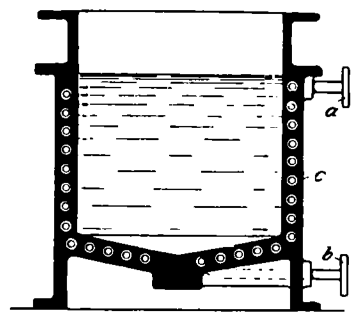


Abb. 31. FREDERKING-APPARAT.

Ein großer Abdampfkessel, wie er für Brauereizwecke (s. Bier) hergestellt wird, ist in Abb. 32 angegeben. Ober- und Unterteil sowie der Deckel sind getrennt hergestellt und werden durch Flansche und Schrauben miteinander verbunden. Der Dampf tritt aus dem Zuleitungsrohr *a* durch eine Anzahl Abzweigrohre in die Heizschlange ein, die in den gewölbten starken Boden *b* eingegossen ist. Ein Rührwerk *c* mit Rührkette verhindert das Anbrennen des Inhaltes am Boden. Der schmiedeeiserne Mittelteil *d* ist zweckmäßigerweise mit einem Wärmekleid versehen. Der entwickelte Wasserdampf (Brüden) tritt durch den Dampfstutzen *e* ins Freie, oder wird zur Warmwassererzeugung ausgenutzt. Die einzudickende Flüssigkeit wird durch das Rohr *F* eingefüllt. Das Ablassen des eingedickten Inhaltes erfolgt bei *g*.

Wenn die einzudampfende Flüssigkeit es zuläßt, kann man das ganze Gefäß, seinen Boden oder seine Wand allein ganz aus Heizschlangen herstellen, deren Windungen autogen miteinander verschweißt sind, wie Abb. 33 erkennen läßt.

Die bisher beschriebenen Abdampfapparate haben den Nachteil, daß die vom Dampf berührte Apparatewandung nur unvollkommen als Heizfläche ausgenutzt

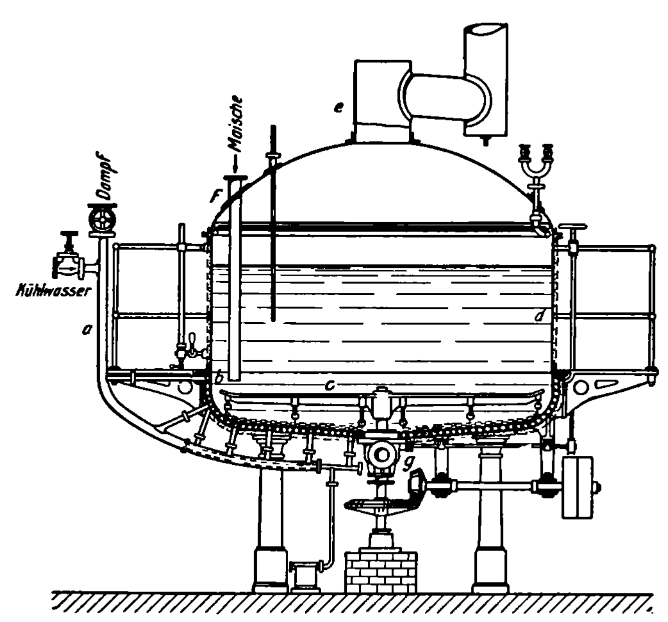
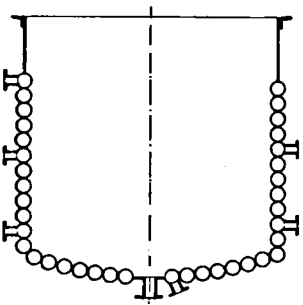


Abb. 32. FREDERKING-Apparat für Brauzwecke.


Abb. 33. Schema eines Apparates aus geschweißten Schlangen.

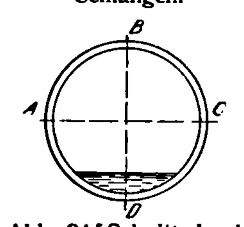


Abb. 34. Schnitt durch eine Heizschlange.

wird; z. B. bei den einfachen Kesseln mit Doppelboden und Seitenmantel nach den Abb. 29, 30, 31, 32 und 33 wird der Außenmantel, also über die Hälfte der dampfbespülten Fläche, nicht als Heizfläche benutzt. Er würde nur die Raumluft heizen, unnütz Wärme abgeben und die Arbeiter belästigen, wenn nicht dieser Verlust und Nachteil durch Anbringung eines Wärmekleides gemildert würde. — Man strebt deshalb darnach, das Verhältnis der dampfberührten Fläche zur Heizfläche günstiger zu gestalten. Am günstigsten ist dieses Verhältnis, wenn der vom Dampf berührte Raum ganz von der zu erwärmenden Flüssigkeit umgeben ist.

Das einfachste Heizelement ist die Heizschlange. Bei ihrer Anwendung ist indessen zu beachten, daß nur ein gewisser Teil ihrer Heizfläche zur vollen Wirksamkeit gelangt, wie Abb. 34 erkennen läßt. Nur auf der Umfangstrecke *ABC* können die entwickelten Dampfbläschen frei nach oben strömen, zwischen *ADC* finden sie mehr oder weniger Widerstand, während im Punkte *D* selbst ein Entweichen der Dampfblase in ruhender Flüssigkeitsschicht ausgeschlossen ist. Hierzu kommt, daß der untere Teil des Rohres ständig mit Kondenswasser bedeckt ist, dessen Menge so groß sein kann, zumal bei zu langen Schlangen, daß der ganze Rohrquerschnitt erfüllt ist. Da dies zumeist im untern Teil des Kessels in Erscheinung tritt, entsteht der Übelstand, daß die unteren Flüssigkeitsschichten gar nicht oder zu schwach erhitzt werden.

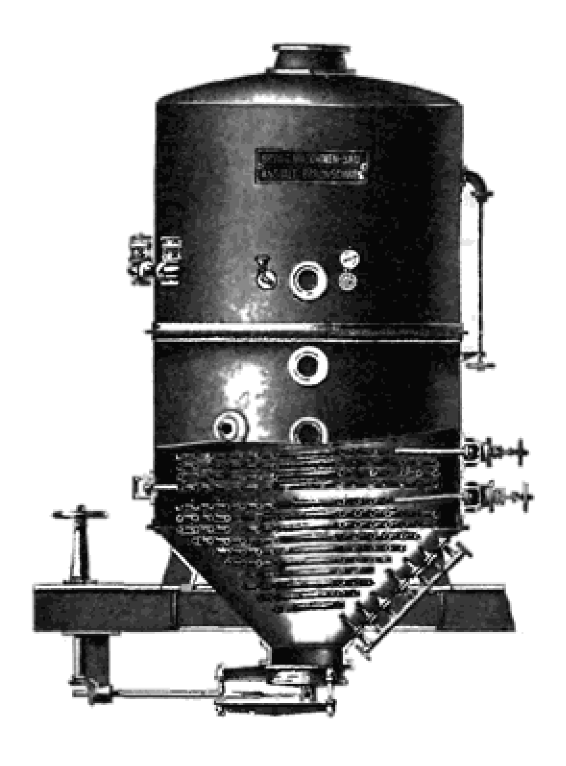


Abb. 35.
Verdampfer der Braunschweigischen Maschinenbau-A.-G. für Unterdruck.

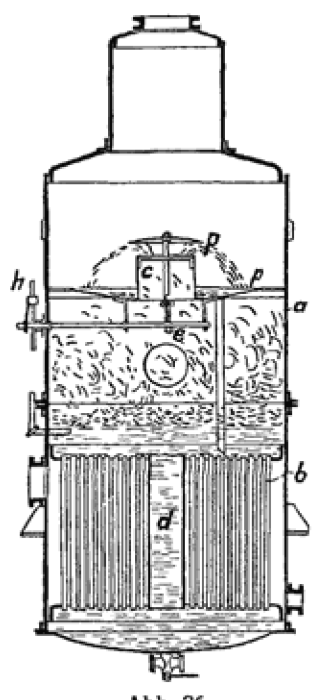


Abb. 36.
Stehender Verdampfer. Bauart Robert.

Will man demnach eine große Heizfläche in Form von Heizschlangen in einem Apparat unterbringen, muß man eine größere Zahl getrennt beheizter und entwässerter Heizschlangen anwenden.

Abb. 35 zeigt eine Bauart, wie sie von der Braunschweigischen Maschinenbau-A.-G. ausgeführt worden ist. Deutlich erkennt man das Bestreben, dem Heizdampf möglichst kurze Wege zu bieten, um an Heizfläche möglichst wenig zu

verlieren infolge der Anfüllung der Schlangen mit Kondenswasser. Die Heizschlangen sind mit reichlich bemessenen Zwischenräumen nebeneinandergelegt, um dem zähen Krystallbrei noch einen genügenden Umlauf zu gewähren. Die Heizfläche ist tief gelagert, damit die durch die Erhitzung aufsteigenden Flüssigkeitsteile von unten angreifen können. Der konische Boden, der große Ablaßschieber erleichtern das schnelle Entleeren des Krystallkochers vom Krystallbrei.

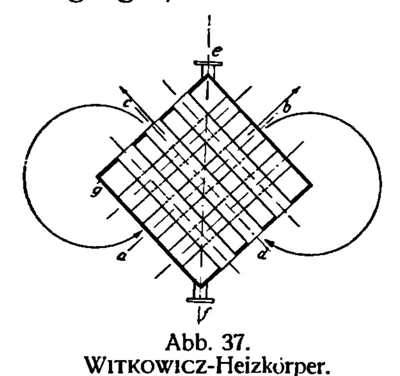


Abb. 37. WITKOWICZ-Heizkörper.

Sehr bald ging man infolge dieser Übelstände dazu über, an Stelle des langen Schlangenrohres gerade, kurze Heizrohre, zu Bündeln und Gruppen vereinigt, anzuwenden (nach ROBERT). In Abb. 36 ist *a* der Mantel eines stehenden Verdampfers, *b* das Heizrohrbündel, während *d* das Umlaufrohr ist. Durch die heftige Dampfentwicklung in den Heizrohren werden beträchtliche Flüssigkeitsmengen in die Höhe geschleudert. Damit die Verdampfung ordnungsgemäß weitergehen kann, muß der Flüssigkeit Gelegenheit gegeben werden, wieder nach unten zurückzugelangen. Dies erfolgt durch eines oder mehrere weite Umlaufrohre *d*. Die stehenden Verdampfer, Bauart ROBERT, haben den Vorteil geringen Platzbedarfes, guten Ablaufes des

Abb. 38. Vakuumverdampfer mit WITKOWICZ-Heizkörper.

Kondenswassers von den Heizrohren, Möglichkeit der Reinigung der inneren Heizfläche von Krusten; übliche Heizrohrlänge 1,2—2,0 *m*; Flüssigkeit spritzt aus den Rohren senkrecht in die Höhe; erwünschter Steigraum über den Rohren mindestens 3—4 *m*; die Heizkammer mit guter Entlüftung versehen; kein geregelter Saftstrom; großer Saftraum. Um die vom Dampfe mitgerissenen Flüssigkeitsteilchen von ihm zu trennen, läßt man ihn, bevor er aus dem Verdampfraum entweicht, eine Vorrichtung durchlaufen, welche die Flüssigkeit abscheiden soll. Im Dampfraum ist ein Zwischenboden *P* angebracht, durch dessen mittlere Öffnung die Dämpfe strömen, um gegen die Prellplatte *p* zu stoßen. Der Hals *c* gibt dem Dampfstrom die erforderliche gerade Richtung. Beim Anprall gegen *p* scheiden sich die Flüssigkeitströpfchen aus und fließen durch ein Ablaßrohr in den Kochraum zurück. Dieser Einbau findet besondere Anwendung bei stark schäumenden Lösungen. Der den Stutzen *c* abdeckende Teller *p* ist durch die Welle *e* und den Hebelzeiger einstellbar. Durch den Schlitz zwischen *c* und Teller *p* wird das Schaumgemisch hindurchgequetscht. Die Schaumblasen werden zerstört.

Um einen besseren Umlauf der Flüssigkeit zu erzielen, hat man die verschiedensten Anordnungen getroffen; eine besondere Lösung ist der WITKOWICZ-Heizkörper von FRÄMBS & FREUDENBERG, Schweidnitz i. Schl. Die schräge Stellung der Heizrohre *ab*—*cd* (s. Abb. 37) hat den Vorteil, daß das Gemisch von Dampf und Flüssigkeit sich rasch voneinander trennen kann. Die Dampfblasen steigen nach oben, die Flüssigkeit fällt nach unten. Der Querschnitt des Heizkörpers *g* ist quadratisch, und Länge wie Durchmesser richten sich nach der gewünschten Heizfläche. Der Dampf tritt bei *e* ein, das Kondenswasser fließt bei *f* ab.

Den Einbau eines WITKOWICZ-Heizkörpers in einem Vakuumverdampfer zeigt Abb. 38.

Eine andere Art von Verdampfern sind die Kletterverdampfer von KESTNER. Bei den gewöhnlichen Vakuumverdampfern bedeckt die Flüssigkeit in mehr oder weniger dicker Schicht die Heizkörperflächen. Ihre Längenausdehnung in der Senkrechten ist, wie man aus den bisherigen Beschreibungen ersehen kann, gering. Beim KESTNER-Verdampfer sind die Heizrohre, durch welche die einzudickende Flüssigkeit fließt, so eng, daß infolge der energischen Dampfentwicklung die Flüssigkeit mitgerissen und in dünner Schicht über die Rohrwandung hinweg nach oben getrieben wird. Das Gemisch von Dampf und Flüssigkeit prallt gegen eine Stoßplatte, welche die Trennung desselben bewirkt. Die Flüssigkeit fließt, wie Abb. 39 erkennen läßt, am untern Teil der Haube ab, während der Dampf durch den weiten Dampfstutzen entweicht. Die KESTNER-Apparate zeigen eine verhältnismäßig große Leistung, auf das Quadratmeter Heizfläche berechnet.

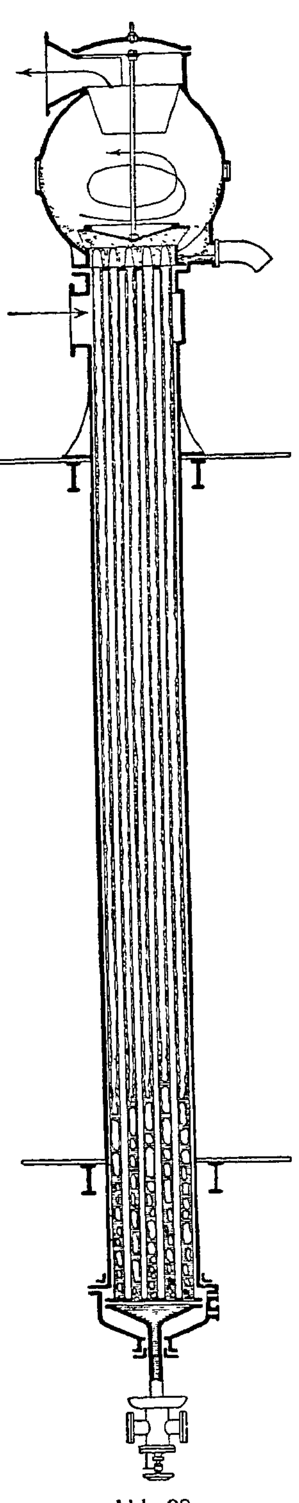


Abb. 39. Kletterverdampfer nach KESTNER.

In Abb. 40 ist eine Einrichtung zur Eindampfung von Natronlauge angegeben. Der Röhrendampfkessel *A* wird mit der schwachen Lauge gespeist und liefert den Heizdampf für die Batterie von 5 Kletterverdampfern *B*. Mit *A* zusammen arbeiten sie 6stufig und liefern eine Lauge von 33° *Bé*. In den Zweistufenverdampfern *C* wird die Lauge auf 48° *Bé* eingedickt, und in dem mit gußeisernen Heizrohren ausgestatteten Fertigverdampfer *D* steigt die Dichte auf etwa 50—60° *Bé*. Diese Dampferzeugung aus der dünnen Lauge in Dampfkesseln selbst ist im allgemeinen aber gefährlich. Die Dampfkessel leiden schnell unter Krusten, Salzablagerungen und Korrosionen. Zerknallgefahr ist die Folge. Solche Dämpfe aus Dünnlaugen sind

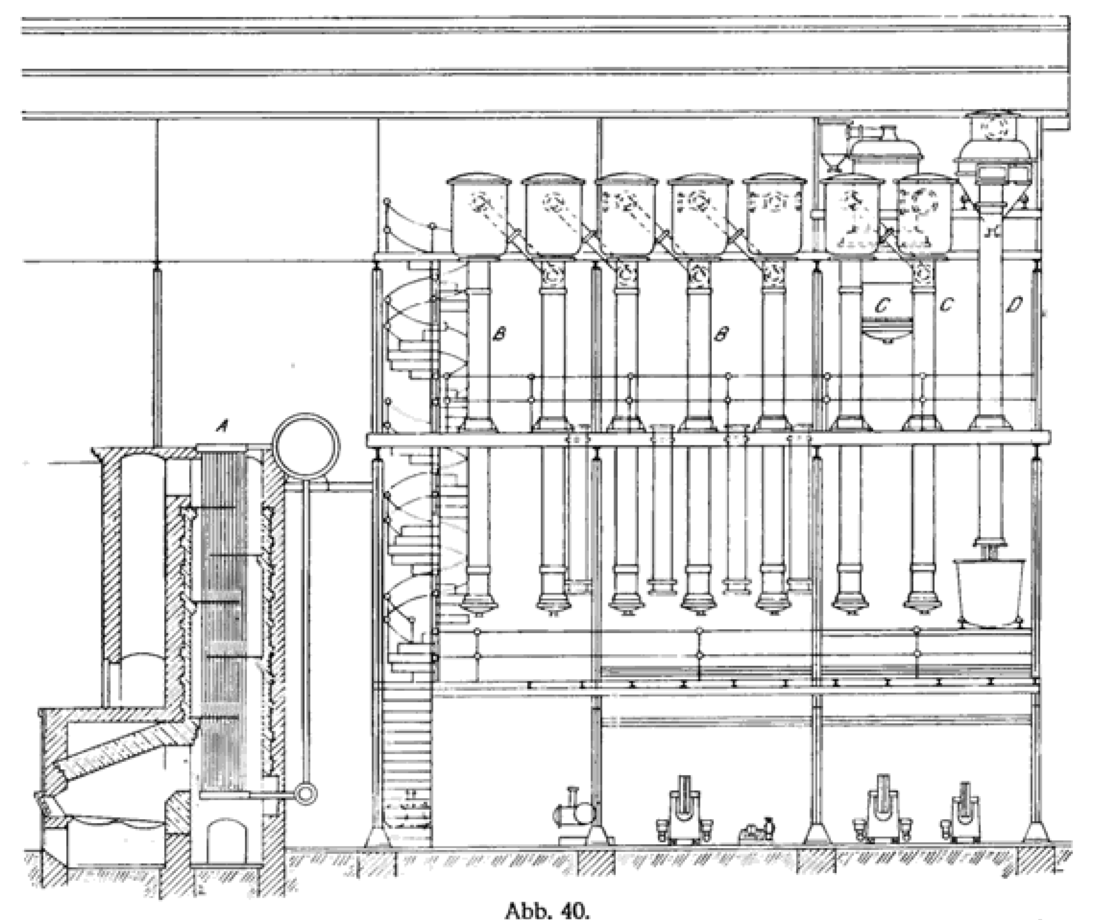


Abb. 40.
A Verdampfer, der mit schwacher Natronlauge gespeist wird und den Dampf für die Mehrstufenverdampfer liefert; *B* Fünfstufenverdampfer, der eine Lauge von 33° *Bé* liefert; *C* Zweistufenverdampfer, der von 33° *Bé* auf 48° *Bé* eindickt; *D* Verdampfer mit gußeisernen Röhren, der auf 50—60° *Bé* eindickt.

auch selten genügend rein, um als Treibdampf für Dampfkraftmaschinen dienen zu können. Deshalb ist es immer wirtschaftlicher, die Dampfkessel nur mit reinem Wasser (Kondensat) zu speisen, Dampf hoher Spannung zu erzeugen, diesen in Kraftmaschinen erst zur Krafterzeugung heranzuziehen und den Abdampf zur Beheizung der Verdampfer zu verwenden.

Sehr schwer einzudickende Laugen, wie z. B. Calciumnitratlaugen, können in den Kestner-Apparaten bis auf 10% Wassergehalt eingedickt werden, so daß dieser Stickstoffdünger nach seiner Erstarrung und Zerkleinerung unmittelbar versandfähig ist. — Da diese Verdampfer gegen Druckschwankungen in der Dampfentnahme sehr empfindlich sind, die Reinigung verkrusteter Heizrohre schwierig ist, so haben sie sich in der Zuckerindustrie nicht allgemein einführen können.

Bei den Verdampfern mit außenliegendem Umlaufkörper, welche BERTHOLD BLOCK (gebaut von EMIL PASSBURG) in die Industrie einführte, nach der Abb. 41, wird ebenfalls auf einen geregelten Umlauf geachtet. Die Safträume sind auf das geringste Maß begrenzt. Der Heizkörper ist vom Verdampfkörper vollständig getrennt. Der Heizkörper hat eine ähnliche Form wie die stehenden Schnellstromvorwärmer. Die oberen und unteren Rohrböden sind nach Abnahme der Deckel leicht zugänglich.

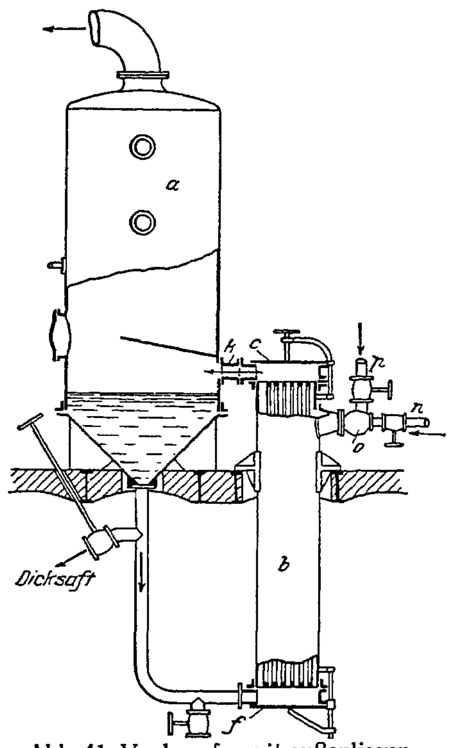


Abb. 41. Verdampfer mit außenliegendem Umlaufkörper nach B. BLOCK.

Der eigentliche Verdampfkörper *a* ist innen vollständig frei; seitlich und tangential ist der Heizkörper *b* angeschlossen mit dem Stutzen *k*. Der Heizkörper enthält stehende Heizrohre, die oben und unten in die Rohrböden eingewalzt sind. Kommt Gußeisen in Frage, dann verwendet man besondere Stopfbüchsen. Das obere Kopfstück und das untere sind durch Deckel *c* und *f* verschlossen, die nach Lösen einiger Klappschrauben sofort gestatten, daß man an die Heizrohre heran kann. Der Heizdampf wird oben zum Heizkörper zugeführt. Auch hier ist angenommen, daß sowohl Abdampf bei *p* als auch Frischdampf bei *n* zugeführt wird. Die Ansaugwirkung des Frischdampfes wird in der Mischdüse *o* (B. BLOCK, D. R. G. M.) ausgenutzt. Bei dieser Verdampferart kann man beliebig kleine Safträume vorsehen, so daß ein unnützer Aufenthalt der Flüssigkeit vermieden wird. Der Verdampferraum kann unabhängig von der Heizfläche so bemessen werden, daß er die günstigsten Brüdengeschwindigkeiten ergibt. Demgegenüber ist man bei dem ROBERTschen Verdampfer infolge der eingebauten Heizfläche von der Größe der Rohrböden abhängig. Eine Vergrößerung der Heizflächenleistung kann erzielt werden, indem man, auf dem Umfang des Verdampfers verteilt, mehrere derartige Heizkörper vorsieht. Man braucht zu Anfang die Heizfläche nicht zu groß zu wählen. Man kann sie später vergrößern, falls eine Leistungssteigerung erwünscht ist. Eine Normalisierung sowohl der Heizkörper als auch der Verdampfer ist ohne weiteres möglich. In bezug auf den Baustoff ist man unabhängig. Man kann diese Apparate aus jedem Metall und auch aus Steinzeug anfertigen

Während die bisher beschriebenen Verdampfer mit mehr oder weniger großer Höhe der Flüssigkeitsschicht arbeiten, gründet sich die Arbeitsweise einer Anzahl Bauarten auf die Anwendung kleiner Flüssigkeitshöhen. Hierzu gehören die **Dünnschichtverdampfer**, deren Heizfläche häufig als Trommel oder Walze ausgebildet wird. Je nachdem die Flüssigkeit nur eingedickt wird oder gänzlich abdampft, so daß der Rückstand in fester, trockener Form gewonnen wird, kann man diese Art Apparate zu den Verdampfern oder Trockenapparaten (s. d.) rechnen.

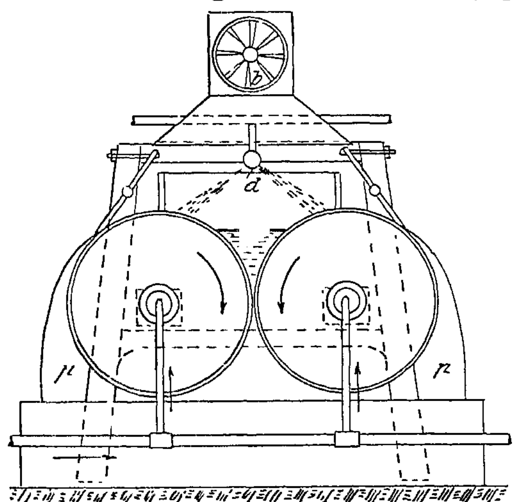


Abb. 42. Dünnschicht-Walzen-Verdampfer.

Man kann aus Abb. 42 die Arbeitsweise dieser Apparate entnehmen. Die zu verdampfende Flüssigkeit tritt durch ein Rohr *d* ein und spritzt in dünnen Strahlen gegen die Mäntel der beiden dicht nebeneinander liegenden geheizten Trommeln. Die Flüssigkeit sammelt sich zwischen den Walzen an und wird bei ihrer gegenläufigen Drehung in dünner Schicht mitgenommen. Hierbei verdampft die Flüssigkeit, oder sie wird eingedickt und alsdann durch Schaber entfernt. Bei Milch schält sich der Rückstand beispielsweise in Form eines breiten weißen Bandes *p* ab (s. Milch).

Während der hier dargestellte Walzenverdampfer bei gewöhnlichem Atmosphärendruck arbeitet, steht der Dünnschichtverdampfung im Vakuum nichts entgegen. Zu dem Zwecke wird die ganze Maschine von einem druckfesten Gehäuse umgeben, in welchem die geheizten Walzen sich drehen (s. Trockenapparate).

Abdampfen bei Über- oder Unterdruck.

Wenn der gewöhnliche atmosphärische Druck, unter welchem das Abdampfen stattfindet, ohne Einfluß auf die Formgebung der Apparate bleibt, so ändert sich dies beim Verdampfen unter Über- oder Unterdruck. In beiden Fällen müssen die Verdampfer allseitig geschlossen sein, und ihre Wandung muß der Wirkung der Druckunterschiede Widerstand leisten. Die Abb. 35 und 38 zeigten schon Verdampferbauarten, welche für Unterdruck gebaut werden, während die Bauarten nach Abb. 36, 39 und 41 sowohl für inneren Unterdruck (Luftleere, Vakua) als auch für inneren Überdruck verwendet werden.

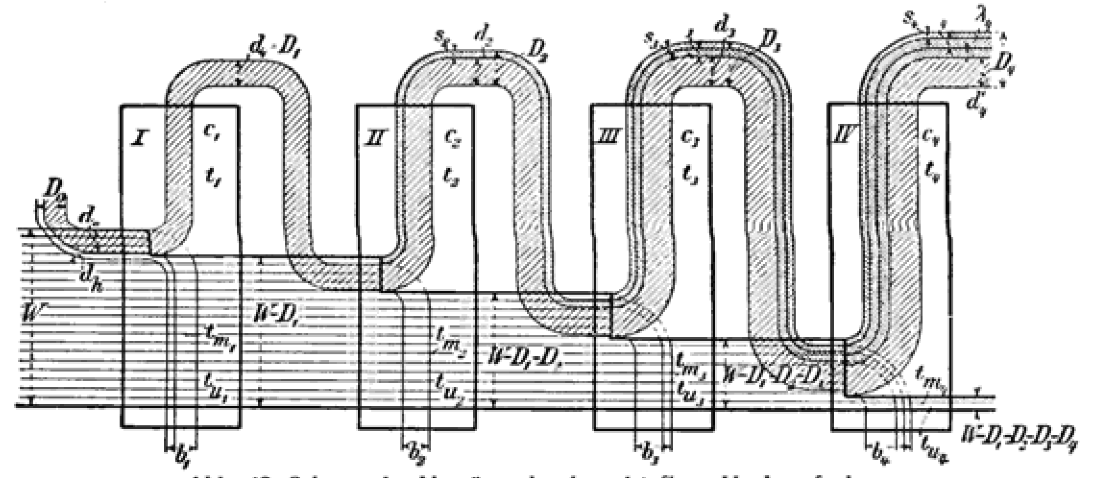


Abb. 43. Schema der Vorgänge in einer 4stufigen Verdampfanlage.
W Eintretende Saftmenge; D_0 Gesamter Heizdampf für den Körper I; d_h Heizdampf zum Erwärmen; d_0 Heizdampf zum Verdampfen (erzeugt $d_1 = D_1$); D_1 Dampf aus dem Körper I (erzeugt d_2); $D_2 = d_2 + S_2$ Gesamtdampf aus dem Körper II; d_2, aus d_1 entstanden (erzeugt d_3); S_2, durch Selbstverdampfung im Körper II entstanden (erzeugt δ_3); $D_3 = d_3 + S_3 + \delta_3$ Gesamtdampf aus dem Körper III; d_3, aus d_2 entstanden (erzeugt d_4); δ_3, aus S_2 entstanden (erzeugt λ_4); S_3, durch Selbstverdampfung im Körper III entstanden (erzeugt δ_4); $D_4 = d_4 + S_4 + \delta_4 + \lambda_4$ Gesamtdampf aus dem Körper IV; S_4, durch Selbstverdampfung im Körper IV entstanden; $b_1\, b_2\, b_3\, b_4$ Kondens(Brüden-)wasser aus den 4 Körpern, $t_1\, t_2\, t_3\, t_4$ Dampftemperatur in den 4 Körpern; $t_{m_1}\, t_{m_2}\, t_{m_3}\, t_{m_4}$ Safttemperatur in der Mitte; $t_{u_1}\, t_{u_2}\, t_{u_3}\, t_{u_4}$ Safttemperatur unten; $c_1\, c_2\, c_3\, c_4$ Gesamtwärme in 1 *kg* Dampf.

Die Anwendung von Unterdruck (Vakuum), von welchem die Industrie in ausgedehntestem Maße Gebrauch macht, bringt verschiedene erhebliche Vorteile mit sich. Der *Kp* der Flüssigkeiten sinkt umsomehr, je geringer der Druck ist, unter dem die Flüssigkeit steht. Die einzudampfende Flüssigkeit wird nicht zu hohen Temperaturen ausgesetzt und verdampft unter Abschluß gegen die Luft (Vermeidung von Oxydation, Verschmutzung u. dgl.).

Bei einstufiger Vakuumverdampfung kann von einer Wärmeersparnis keine Rede sein, weil der Bedarf der Luftpumpe, die das Vakuum erzeugt und aufrechterhalten soll, die Ersparung beim Verdampfen wieder für sich beansprucht. Mit dem sinkenden *Kp* ist aber die Möglichkeit gegeben, mehrstufig zu arbeiten; d. h., man stellt zwei oder mehr Verdampfapparate nebeneinander auf. Die Flüssigkeit verläßt den letzten Apparat in eingedicktem Zustande. Der erste Apparat, die erste Stufe, wird mit Frischdampf oder Abdampf beheizt. Der aus der eingedickten Flüssigkeit entweichende Brüden besitzt noch eine solche Temperatur, daß er noch

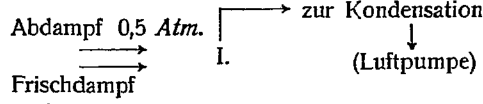
die Beheizung eines folgenden Verdampfers ermöglicht. Er wird in den Heizraum des nächsten Verdampfers geleitet und kondensiert dort. Er erhitzt dort wieder Flüssigkeit (Saft, Lauge) zum Sieden, so daß wiederum Lösungsmittel (Wasser) teilweise abdampft und als Brüden entweicht. Dieser entwickelte Dampf gelangt in den Heizraum des letzten Verdampfers, wenn die Verdampfung 3stufig ist. Über 4–6 Verdampfstufen geht man selten hinaus.

Es tritt eine mehrfache Ausnutzung der Wärme des ersten Heizdampfes ein, unter mehrfacher Abstufung (Teilung) des nutzbaren Wärmegefälles zwischen der Temperatur des Heizdampfes und der des Kondensators. Während bei einfacher Wärmeausnutzung (einstufiger Verdampfung) 1 *kg* Heizdampf nur etwa 1 *kg* Wasser aus der Flüssigkeit verdampfen kann, verdampft bei 2facher Wärmeausnutzung (2stufiger Verdampfung im Zweikörperverdampfer) 1 *kg* Heizdampf in 2 Stufen 2 *kg* Wasser u. s. w.

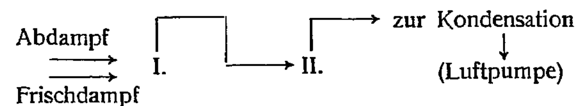
Bei der einfachen Verdampfung mit Einkörperverdampfer steht das ganze Temperaturgefälle zwischen Heizdampf (z. B. 110°) und Brüdentemperatur (z. B. 50°) zur Verfügung, also z. B. $110^0 - 50^0 = 60^0$. Beim Zweikörperverdampfer wird das Temperaturgefälle geteilt (ungefähr halbiert). Dementsprechend ist für die gleiche gesamte Verdampfleistung der Anlage ungefähr die doppelte Heizfläche in der Zweikörperverdampfanlage erforderlich. Dampfersparnis um die Hälfte bedingt Vermehrung der Heizfläche um etwa das Doppelte, Erhöhung der Anlage- und Unterhaltskosten.

Zur Erzielung des erforderlichen Temperaturgefälles muß die jeweils folgende Verdampferstufe unter einem niedrigeren Drucke stehen, damit in diesem Verdampfer die Flüssigkeit bei der niedrigeren Temperatur siedet.

Übliche Arten der Verdampfanlagen.

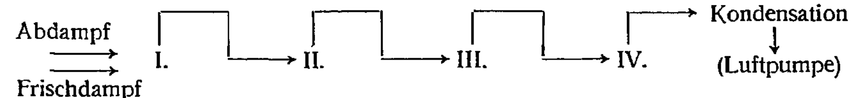


Schema 1. Einstufenverdampfung.



Schema 2. Zweistufenverdampfung.

In dieser Weise werden immer mehr Stufen hintereinander geschaltet.

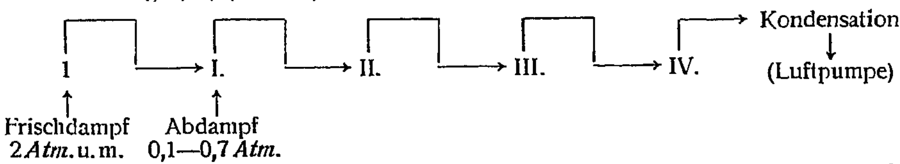


Schema 3. Vierstufenverdampfung.

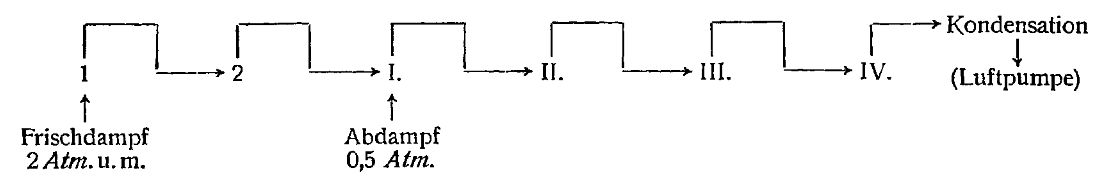
Eine Vierstufen-Vakuumverdampfanlage (Vierkörper; Quadruple-effet) besteht aus vier einzelnen Verdampfern nach Schema 3. Das zur Verfügung stehende Gesamttemperaturgefälle (vom Heizdampf zur Kondensatortemperatur) wird 4teilig ausgenutzt, so daß (ohne Rücksicht auf Verluste und Selbstverdampfung) 1 *kg* Heizdampf 4 *kg* Wasser aus dem Saft verdampft. Vakuumverdampfanlagen werden mit Abdampf (von Dampfmaschinen oder Turbinen) von 0,1 bis 0,75 *Atm.* beheizt. Was an Abdampf fehlt, wird durch Frischdampf ersetzt; unter Verwendung von Ansaugemischdüsen, die den Abdampfgegendruck vermindern. – Stufenbezeichnung I., II., III., IV. = 4stufig (4fach wirkend). Die Temperaturgrenze ist abhängig von der praktisch vorhandenen Luftleere 60–70 *cm*, in Zuckerfabriken 60–65 *cm* Quecksilbersäule. – Der I. Verdampfer wird im Saftraum mit etwa 100° betrieben.

Meistens bringt es keinen Nutzen, die Luftleere zu hoch zu treiben, weil infolge der niedrigeren Temperaturen dann die Zähigkeit der einzudickenden Flüssigkeiten sich so erhöht, daß die Wärmeübergangszahl zu sehr vermindert wird.

Bei größeren Anlagen werden vor die mehrstufige Vakuumverdampfanlage noch Vorverdampfer (in Zuckerfabriken die sog. Saftkocher, Vorkocher, PAULY-GREINER-Druckverdampfer) geschaltet, um das höhere Temperaturgefälle des Frischdampfes noch mehrstufig auszunutzen. – Stufenbezeichnung 1, 2, (3 selten).



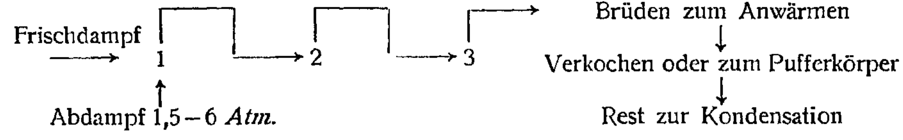
Schema 4. Vierstufen-Vakuumverdampfanlage mit einem Druckverdampfer; Abdampf 4fach, Frischdampf 5fach ausgenutzt.



Schema 5. Vierstufen-Vakuumverdampfanlage mit Zweistufen-Druckverdampfern; Abdampf 4fach, Frischdampf 6fach ausgenutzt. Anwendbar, wenn verhältnismäß wenig Abdampf vorhanden.

Siedetemperatur in den Druckverdampfern der Zuckerfabriken 115—120—128°. Deren Bau fällt unter die Dampffaßvorschriften. Nachteil der Vorverdampter ist die getrennte Behandlung der Verdampfanlage, da zwei nicht eng voneinander abhängige Gruppen vorhanden sind. Es besteht das Bestreben, den bisher üblichen Abdampfdruck von 0,1—0,75 *Atm.* zu erhöhen auf 2,0—5,0 *Atm.* Überdruck, um den Abdampf gemeinsam mit dem Frischdampf in den ersten Druckverdampfer leiten zu können.

Die Erhöhung des Abdampfdruckes auf 2—3 *Atm.* u. m. (130 + bis 140° u. m.) und dessen Einleitung in den Vorverdampfer führt zur Vereinfachung nach Schema 6.



Schema 6. Dreistufen-Druckverdampfung.

Luftpumpen kommen hier in Fortfall. Da mit der erforderlichen Erhöhung des Abdampfdruckes die in der bestimmten Kraftmaschine erforderliche Dampfmenge, also auch die die Maschine verlassende Abdampfmenge wächst, so ist für die Anwendung der Druckverdampfung notwendig zu beachten, daß kein Abdampfüberschuß entsteht. Sonst Abdampfverlust. Nützlich ist es mit einem Mangel von 20—30% rechnen zu können (Ausgleich durch Frischdampf), um Betriebsschwankungen folgen zu können.

Der reinen Druckverdampfung nach Schema 6 wird die Verbundverdampfung, bestehend aus mehreren hintereinandergeschalteten Druckverdampfern (Vorverdampfern) und einem oder mehreren Vakuumverdampfern (Nachverdampfern), wegen größerer Anpassungsfähigkeit vorgezogen.

Die Brüden sollen weitestgehend in der Fabrikation ausgenutzt werden. Dies ist in Zuckerfabriken so gut durchgebildet, daß Heizdampf nur noch der ersten Verdampfstufe zugeführt, alle Wärmer und Krystallkocher mit Brüden aus der Verdampfanlage geheizt werden. Bei einer gut eingerichteten Fabrik geht dann kein Brüden mehr zur Kondensation, die Heizkörper der Wärmer u. s. w. dienen als Oberflächenkondensatoren. Dann dient die Verdampfanlage in der Hauptsache zur Erzeugung von Heizbrüden und dickt ohne eigenen Wärmeverbrauch die Flüssigkeit (Dünnsaft) auf die gewünschte Dichte (Dicksaft)

Abb. 44. Schema einer 3fachen Druckverdampfung.

Die Flüssigkeit bewegt sich fast immer im Gleichstrom. Nur dort, wo man die eingedickte Lösung mit hoher Temperatur abziehen will, damit z. B. Salze in Lösung bleiben, wird man im Gegenstrom arbeiten. Dann wird die Dünnlauge der letzten Stufe zugeführt und schrittweise durch Pumpe von Stufe zu Stufe nach vorne gedrückt, im Gegenstrom zu dem Wege des Heizdampfes. Es ist klar, daß sowohl die Temperaturen wie auch die Drucke in den einzelnen Verdampfern voneinander verschieden sein müssen, u. zw. sinken die Temperatur und der Druck vom ersten bis zum letzten Körper. Über die gegenseitigen Beziehungen der Vorgänge in einem Vierstufenverdampfer gibt die graphische Darstellung von Abb. 43 Auskunft.

In der Zuckerindustrie, die am frühesten von allen Industrien vor die Notwendigkeit gestellt war, große Flüssigkeitsmengen zu verdampfen, wurden die mehrstufigen Vakuumverdampfer zuerst in großem Maßstabe angewendet und ihre Konstruktion schon vor geraumer Zeit bis zu einer gewissen Vollkommenheit gebracht.

Die allgemeine Anordnung eines 3stufigen Vakuumverdampfers ist in den Abb. 45 und 46 dargestellt. Die einzudickende Flüssigkeit tritt bei *l* in den Verdampfer I ein. Der entwickelte Dampf des letzten, III. Verdampfers zieht nach Durchströmen des Schaumfängers *i* durch das Brüdenrohr *k* zum Kondensator. Die Beheizung der Dampfkammer von III erfolgt durch den in II entwickelten Dampf,

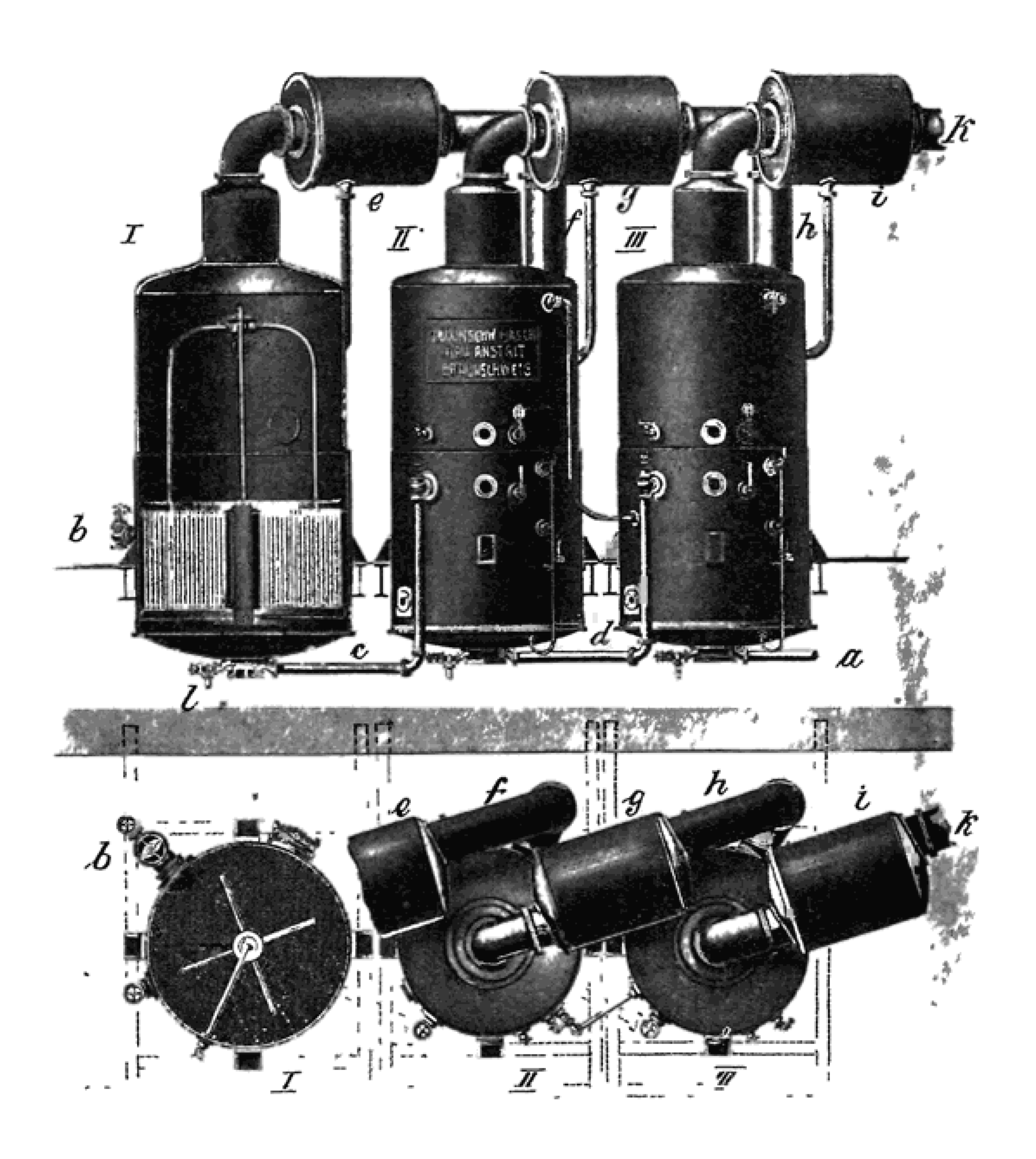


Abb. 45 und 46 3stufiger Vakuumverdampfer

der durch *g* und *h* von II nach III strömt. Der Saft wird durch Rohr *d* von II nach III geleitet, was umso leichter geschieht, je größer der Druckunterschied zwischen II und III ist. Derselbe Vorgang stellt sich zwischen II und I ein. Der eingedickte Saft wird bei *a* abgezogen. Die Frisch- oder Abdampfzuleitung erfolgt bei *b*.

In den Vakuumverdampfern zur Erzeugung der niedrigen Endtemperatur im letzten Verdampfer wird die Druckerniedrigung durch Kondensatoren und Luftpumpen (s. Pumpen) erzielt. In den Kondensatoren werden die aus dem letzten Verdampfer entweichenden Brüden kondensiert, während die Luftpumpe die bei der Kondensatortemperatur unkondensierbaren Gase und Dämpfe und die durch Undichtigkeiten in die Verdampfanlage eindringende Luft absaugt. Oberflächenkondensatoren werden dort angewendet, wo man das Kondensat wiedergewinnen will (s. Destillieren, Wiederverwendung zum Dampfkesselspeisen, Verwendung als destilliertes Wasser zum Lösen u. dgl). Einspritzkondensatoren, mit Naßluftpumpen verbunden, findet man da, wo das Vakuum nicht besonders hoch zu sein braucht oder wo es sich um kleinere Anlagen handelt. Am weitesten verbreitet sind die Einspritzkondensatoren in Verbindung mit einem barometrischen Fallrohr und trockener Luftpumpe.

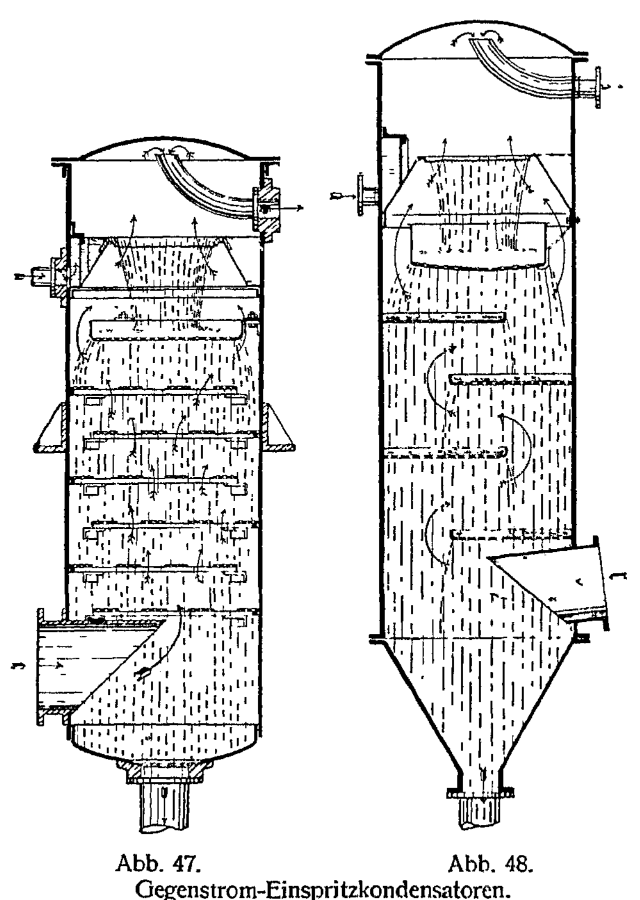


Abb. 47. Abb. 48.
Gegenstrom-Einspritzkondensatoren.

Zwei gebräuchliche Bauarten, welche im Gegenstrom arbeiten, sind den Abb. 47 und 48 zu entnehmen. Wie man sieht, tritt das Kühlwasser oben in den Apparat ein, steigt über eine Überfallplatte und fällt auf einen Verteilungsteller. Von hier rieseln die Wasserfäden über eine Anzahl gelochter Prellplatten abwärts. Neigt das Kühlwasser zur Krustenabscheidung oder enthält es gröbere Beimengungen (im Herbst Laub, wenn es unmittelbar den Gewässern entnommen wird), dann verstopfen sich die feinen Sieblöcher und die Wirkung wird vermindert. Man wählt in solchen Fällen deshalb einfache Überfälle nach Abb. 48 in entsprechend größerer Anzahl. Der niederzuschlagende Dampf tritt unten ein und mischt sich mit dem fein verteilten Wasser; das Kondensat mit dem Kühlwasser fließt am Boden ab. Die Luft und sonstige unkondensierbare Gase werden, entsprechend gekühlt, oben unter der Decke abgesaugt.

Ein Schnellstromverdampfer, der vielfach zum Eindicken von pflanzlichen Extrakten benutzt wird, wurde von dem Amerikaner Yaryan gebaut. Seine Arbeitsweise ist in der schematischen Abb. 49 dargestellt.

Der in einem Vorwärmer *a*, wenn nötig, vorgewärmte Saft gelangt in einen Speisekasten *b*, aus dem die Saftpumpe *c* saugt. Sie drückt den Saft in das Verteilungsrohr *d*, von wo aus er in die Schlangen *e* des ersten Verdampfers *f* eintritt. Durch *g* strömt Kessel- oder Abdampf ein, während sich das Kondenswasser durch *h* entleert. In den Schlangen erhitzt sich der Saft und strömt in das Auffangegefäß *i*, wo Trennbleche *k* die Brüden von dem Safte trennen. Der Saft strömt durch ein Sammelgefäß *l* in das Verteilungsrohr *m* der Schlangen *n*. Die Brüden des ersten Verdampfers gehen, wenn erforderlich, erst durch einen Abscheider *o*, wo etwa übergerissener Saft sich noch absondern kann, und beheizen dann die Schlangen *n* des zweiten Verdampfers *p*. Bei mehrstufiger Verdampfung wiederholt sich dieses Spiel. Das Kondenswasser aus den Brüden wird durch die Kondensatpumpe *q* abgezogen. Der eingedickte Saft trennt sich im Auffanggefäß *r* von den Brüden und wird durch

die Saftpumpe *s* entfernt. Die Brüden werden im Oberflächen- oder Einspritzkondensator *t* niedergeschlagen und von der Brudenpumpe *u* entfernt. Der Oberflächenkondensator kann als Vorwärmer ausgebildet werden, wenn man kalten dünnen Saft verarbeitet.

Bei der von BLOCK (1906) stammenden Verdampferkonstruktion, bei der die Anwendung von Unter- und Überdruck vereinigt ist, die sich durch außerordentlich

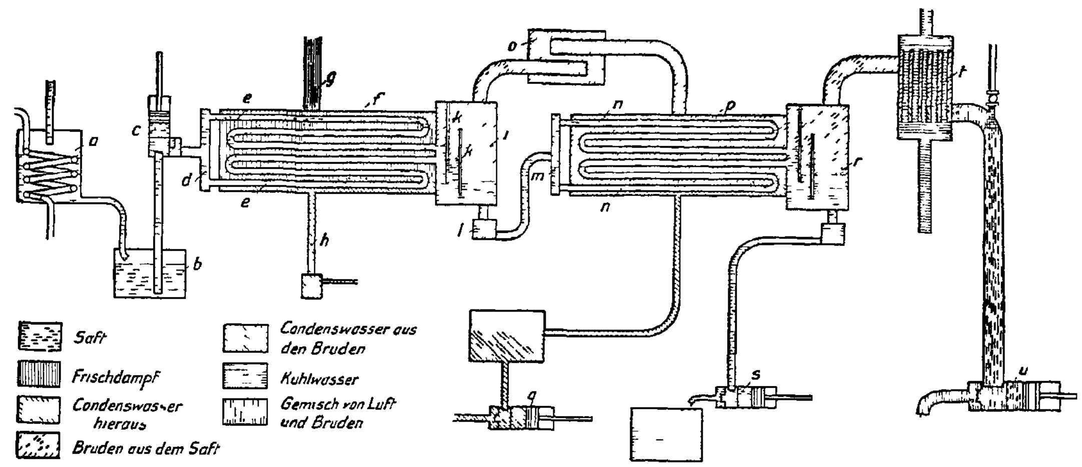


Abb. 49. Schema einer Verdampfanlage nach YARYAN.

lebhafte Verdampfung auszeichnet, wird die Flüssigkeit mit einer Pumpe durch einen Vorwärmer hindurch in den Verdampfer gedrückt. Die Flüssigkeit muß ein federbelastetes Überströmventil passieren und tritt in feinst verteilter Form in den Verdampfer aus. In luftverdünntem Raume findet eine sofortige Verdampfung statt. In der Abb. 50 ist *a* die Pumpe, welche durch das Rohr *b* die einzudickende Flüssigkeit ansaugt und durch den Vorwärmer *c* drückt. Die überhitzte Flüssigkeit tritt oben aus und strömt durch das Überströmventil *d* und die Düse *e* in den Verdampfer *f*. Hier erst findet die Verdampfung augenblicklich statt. Im Heizkörper selbst kann kein Verdampfen erfolgen, kein Entweichen von Lösungswasser, so daß dort Salzausscheidungen und Inkrustation nicht auftreten. Etwa bei der Eindickung von Salzlaugen ausfallendes Salz kann im Trichter *g* aufgefangen oder durch andere Vorrichtungen abgeschieden werden.

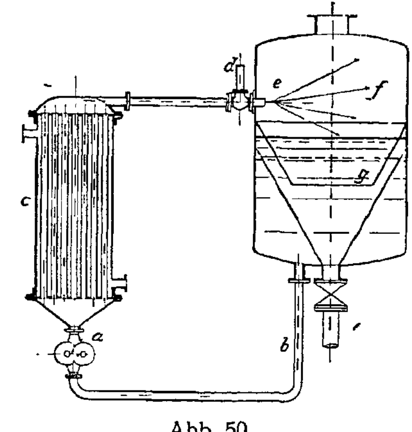


Abb. 50.

4. Das Abdampfen durch elektrische Heizmittel.

Das Abdampfen könnte durch sich erhitzende Widerstände, die von elektrischen Strömen mit niedrigen Spannungen, aber großer Stromstärke durchflossen werden, oder im elektrischen Lichtbogen, mit hoher Spannung und geringer Stromstärke, erfolgen. Die letztere Art bringt fast punktförmige hohe Temperaturen von 3500 bis 4000°, die eine schädliche Beeinflussung der einzudampfenden Flüssigkeiten bewirken würden. Auch die Verwendung der abzudampfenden Flüssigkeit als elektrischer Widerstand kann örtliche Überhitzung veranlassen. Der Widerstand ändert sich mit der Dichte und der Zusammensetzung, so daß die unmittelbare Erhitzung durch eintauchende Widerstände unzuverlässig ist. Man wendet deshalb meistens Elektrodendampfkessel an, zur Erzeugung von Wasserdampf für Heizzwecke. Die Anwendung ist nur dort wirtschaftlich möglich, wo billige Strompreise vorhanden sind (s. *Chem. Apparatur* **1923**, S. 153).

5. *Die Wiederauffrischung der Brüden mittels Wärmepumpe für Heizzwecke (Kompressionsverdampfung).*

Der Brüden, welcher einer geschlossenen Verdampfanlage entweicht, unterscheidet sich von dem Heizdampf nur durch seine geringere Temperatur, seinen entsprechend geringeren Druck und geringeren Gehalt an *W. E.* pro 1 *kg*. Da man nur die fehlenden *W. E.* wieder zuzuführen brauchte und den Druck erhöhen müßte, um wieder die Werte des Heizdampfes zu erlangen, so wird dieses Mittel dort angewendet, wo sich hierdurch eine wirtschaftliche Verbesserung gegenüber der Mehrstufen-Verdampfanlage ergibt.

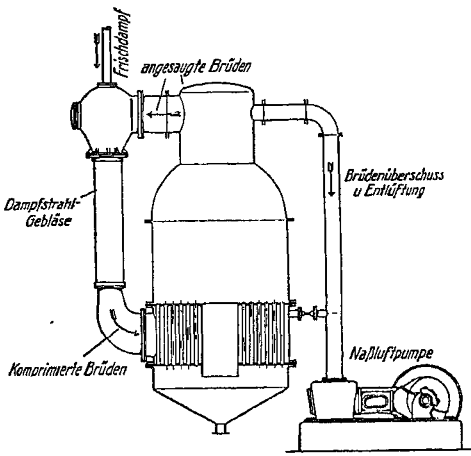


Abb. 51. Wärmepumpe als Dampfstrahlgebläse und ROBERT-Verdampfer der LURGI G. M. B. H., Frankfurt a. M.

Ursprünglich verwendete um 1840 PELLETAN (s. *Chem. Apparatur* **1915**, 187) eine Kolbenpumpe, welche den Brüden ansaugte, verdichtete, auf höheren Druck preßte und gleichzeitig infolge der Verdichtungsarbeit die Temperatur des Brüdens erhöhte. Da die ursprüngliche Wärme des Brüdens wieder auf eine höhere Gefällestufe gehoben wurde, nennt man diese Verdichter Wärmepumpen. Später benutzte SIEMENS hierfür den Injektor, während in neuerer Zeit besonders von GENSECKE und der LURGI, G. F. WÄRMETECHNIK, Frankfurt, beide Arten verbessert wurden (s. *Chem. Apparatur* **1927**, 25). Die Abb. 51 zeigt eine derartige Anlage in Verbindung mit einem ROBERT-Verdampfer, mit Dampfstrahlgebläse und Naßluftpumpe zur Aufrechterhaltung der Luftleere.

Anstatt den gesamten, sich bei einem Verdampfungsvorgang entwickelnden Brüden zu verdichten, kann man als Heizmittel eine Dampfmischung verwenden, die man durch Hinzufügen eines gewissen Gewichtes an höher gespanntem Dampf zu einem gewissen Gewicht an Brüden erhält. Theoretisch kann man mit diesem Verfahren mit 1 *kg* Zusatzdampf 1—14 *kg* Brüden in Heizdampf verwandeln, u. zw. umsomehr, je wärmereicher, also je höher gespannt der Zusatzdampf ist. In Wirklichkeit läßt sich ein so hoher wirtschaftlicher Nutzen nicht erreichen, da erstens die zu verdampfende Lösung auf die Siedetemperatur erwärmt werden muß und zweitens Wärmeverluste entstehen. Muß der gesamte Brüden verdichtet werden, so bedingt dieses bisweilen eine ziemliche Erhöhung seiner Spannungen und damit einen großen Kraftverbrauch für die Verdichtung. Falls ein mit Dampf angetriebener Verdichter benutzt wird, ist es wirtschaftlich, den Abdampf der Antriebsmaschine dem Verdampfer zuzuführen, da in diesem Falle der Dampf nur auf eine geringere Spannung gepreßt zu werden braucht. Bei Verwendung von Wasserkraft, Windkraft oder elektrischer Kraft zum Antrieb des Verdichters kann die Verdampfung allein durch Verwandlung von mechanischer Kraft in Wärme aufrechterhalten werden. Hierbei müssen aber alle auftretenden Wärmeverluste neben der zur Verdampfung erforderlichen Wärme durch die mechanische Arbeit gedeckt werden, da die Verdampfungsleistung sonst durch die Verluste allmählich auf Null herabsinken würde. Aus diesem Grunde ist bei der Verdampfung mit Wärmepumpe ganz besonders auf guten Wärmeschutz zu achten und bei dem Pressungsvorgang keinerlei Wärme durch Kühlung abzuleiten.

Die Wärmepumpe (Kompressionsverdampfung) ist der Mehrfachverdampfung keineswegs in jedem Falle überlegen. Sie ist dann wirtschaftlicher als eine mit Frischdampf arbeitende Mehrfachverdampfanlage, wenn die Möglichkeit vorliegt, ein geringes Temperaturgefälle bei der Eindampfung einzuhalten. Benötigt jedoch die einzudampfende Lösung eine starke Siedepunktserhöhung (20—30°), so sinkt die Wirtschaftlichkeit der Wärmepumpenanlage schnell (*Chem. Apparatur* **1921**, 139, 158). Schon bei 15° Temperaturgefälle ist sein Dampfbedarf dem Dampfbedarf des Fünffachverdampfers gleichwertig; bei 25—30° Temperaturgefälle übertrifft sogar der mit Frischdampf arbeitende Doppelverdampfer die Wärmepumpenanlage in der Wirtschaftlichkeit beträchtlich. Wird die Mehrfachverdampferanlage anstatt mit Frischdampf mit Abdampf beheizt, so fällt ein Vergleich zwischen dieser und der Wärmepumpenanlage noch mehr zuungunsten der letzteren aus. Allerdings ist auch in diesem Falle der Dampfbedarf der Wärmepumpenanlage bei sehr geringem Temperaturgefälle geringer, als der des Mehrfachverdampfers (3fach), aber schon bei einem Temperaturgefälle von etwa 10° wird der Dampfbedarf des Dreifachverdampfers niedriger. Bei einem Gefälle von etwa 24° ist die Wirtschaftlichkeit der Wärmepumpenanlage nur gleich dem eines mit Abdampf arbeitenden Einfachverdampfers, bei noch größerem Temperaturgefälle übertrifft sogar dieser den Wärmepumpenverdampfer. Bei mit Abdampf arbeitenden Mehrkörperanlagen, die noch mit andern Heizstellen verbunden sind und deren Brüden so zu Anwärme- und Krystallisationszwecken aus

genutzt werden (wie in Zuckerfabriken), scheidet die Wärmepumpenverdampfung hinsichtlich des Wirkungsgrades vollkommen aus. In diesem Falle ist, selbst wenn man den Brüdenverdichter mit Wasserkraftelektrizität betreibt, kein nennenswerter Nutzen zu erwarten.

Bei allen diesen Fällen war angenommen, daß die zum Betriebe des Brüdenverdichters nötige Kraft durch Dampfkraft gewonnen wird. Wird diese dagegen durch billige Wasserkraftelektrizität geliefert, so steigt die Wirtschaftlichkeit der Wärmepumpenverdampfung. Ferner kann die Wärmepumpenverdampfung dort in Frage kommen, wo die Verwendung von Mehrfachverdampfanlagen zu sehr hohen Drucken bzw. Temperaturen in den ersten Körpern führen würde und die einzudampfenden Stoffe so hohe Temperaturen nicht aushalten. Ein weiterer Fall, für den die Wärmepumpenverdampfung in Frage kommen kann, ist der, wenn für eine Eindampfung eine ganz bestimmte Temperatur (Milch, Fruchtsäfte u. s. w.) verlangt wird. Weiter, wenn eine unmittelbare Verwendung der Brüden infolge ihrer niederen Temperatur ausgeschlossen oder wegen des Vorhandenseins flüchtiger Säuren bedenklich ist. Aber auch in allen diesen Fällen ist nachzuprüfen, ob die Wärmepumpenverdampfung wirklich am wirtschaftlichsten ist, oder wenn das nicht zutrifft, ob sich die aus der chemischen Zusammensetzung der einzudampfenden Stoffe ergebenden Forderungen nicht mit einer wirtschaftlichen Wärmeausnutzung vereinigen lassen. Für die Wirtschaftlichkeit des Verdampfers ist neben der Größe der Heizfläche, der Zähigkeit der zu verdampfenden Flüssigkeit und der Bauart des Apparates besonders der Nutzgrad der verwendeten Verdichter von großer Bedeutung. Der Kolbenverdichter eignet sich für die Fälle am besten, bei denen nur kleine Brüdenmengen zu fördern sind. Bei großen Brüdenmengen hat er den Nachteil, daß er sehr große Abmessungen erhalten muß, wodurch seine Wirtschaftlichkeit stark herabgedrückt wird. (Hohe Anschaffungskosten, großer Platzbedarf.) Außerdem sinkt sein Wirkungsgrad schnell, wenn es sich um geringe Temperaturgefälle handelt, da dann die Reibungsverluste sehr groß im Verhältnis zur Nutzarbeit werden. Der Kreiselverdichter zeigt gerade die umgekehrten Eigenschaften des Kolbenverdichters. Er eignet sich besonders für große Förderleistungen, während er für geringe Brüdenmengen ungeeignet ist. Sein Wirkungsgrad ist auch bei geringen Wärmesteigerungen noch recht günstig.

Eine Einkörper-Vakuumverdampfanlage mit Kreiselverdichter, welcher durch eine Dampfturbine angetrieben wird, zeigt Abb. 52. Der Brüden wird aus dem Verdampfer oben abgesaugt, auf den für den Heizdampf erforderlichen Druck gepreßt. Die Arbeitsleistung der Turbine wird im Kreiselverdichter in Wärme umgesetzt, so daß sich der Brüden entsprechend überhitzt. Die Entlüftung der Heizkammer zur Erhaltung der Luftleere erfolgt durch eine trockene Luftpumpe.

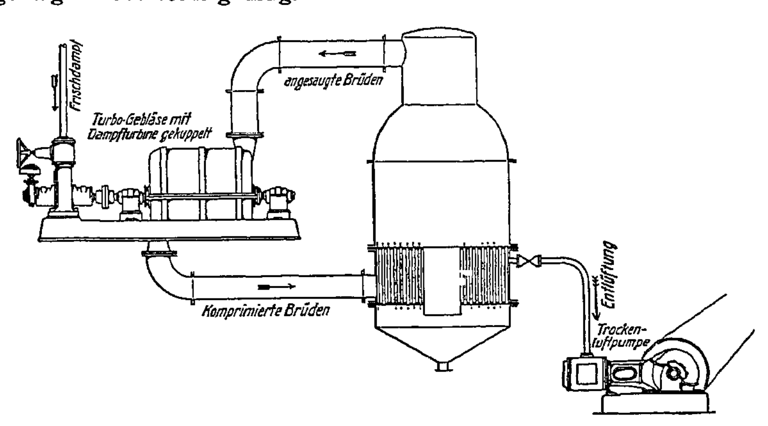


Abb. 52. Kreiselverdichter als Wärmepumpe der LURGI G. M. B. H., Frankfurt a. M.

Dem Dampfstrahlapparat nach Abb. 51 sind hinsichtlich der Fördermenge weder nach oben noch nach unten hin Grenzen gezogen. Es können damit Wirkungsgrade bis zu 32% unter besonders günstigen Umständen erzielt werden. Die größten Vorteile des Strahlapparates sind sein geringer Platzbedarf, geringe Anschaffungskosten, das Fehlen bewegter Teile und damit einfache Bedienung und die Unempfindlichkeit gegen saure Bestandteile. Der Dampfstrahlapparat ist nur dort nicht anwendbar, wo die Abwärme der Eindampfanlage bei einer Temperatur verwendet werden soll, die oberhalb sowohl der verlangten Eindampftemperatur wie auch des im Heizkörper herrschenden Wärmegrades liegt.

Allgemeine Forderungen an die Bauart der Verdampfer.

Folgende Forderungen sollten zur Erfüllung angestrebt werden:

Geregelter, schneller Dampfstrom vom Eintritt bis zum Kondensablauf; keine Wirbel, die die Abscheidung unkondensierbarer Gase erschweren; kein die Heizrohre scharf treffender Dampfstrahl.

Möglichst unvermischtes, vollkommenes Abziehen der unkondensierbaren Gase; vollkommenes Entlüften des Heizraumes.

Glatter Ablauf des Kondensats von den Heizflächen; vollkommene Ableitung des Kondenswassers aus der Heizkammer; vollkommene Entwässerung nach der Betriebszeit (Durchrosten).

Möglichst vollkommene Ausnutzung des Temperaturgefälles zwischen Heizdampftemperatur und Brüdentemperatur. Geringste Drosselverluste für den Heizdampf von der Dampfzuleitung bis an die Heizfläche. Schnellste Entfernung des entstandenen Brüdens von der Heizfläche. Geringe Drosselverluste beim Strömen des Brüdens durch den Verdampfraum, die Rohrleitungen und Abscheider; keine scharfen Ecken und Stutzen.

Günstige große Wärmeleitzahl des Baustoffes der Heizfläche.
Schnelle Bewegung des Saftes an der Heizfläche.
Glattes Trennen des entstehenden Brüdens von der abdampfenden Flüssigkeit (Saft).
Vermeidung von Schaum, Überspritzen von Flüssigkeit (Stoffverluste) in die Brüdenleitung.
Freier, unbehinderter Rücklauf des abgeschiedenen Saftes zur Heizfläche. — Sämtliche Teile der Heizfläche müssen von der abzudampfenden Flüssigkeit bespült, berieselt werden. — Trockene Heizfläche bedingt Leistungsminderung, örtliches Saftüberhitzen, Austrocknen, Verfärben, Zersetzungen.

Vermeidung oder Verminderung von Krusten auf der Flüssigkeitsseite der Heizfläche; leichte Reinigung der Heizfläche, auch während kurzer Betriebspausen (Sonntags). Vermeidung von Krusten, Ölbelag, Rost, Lufthäuten auf der Dampfseite.

Geringe Flüssigkeitshöhe; hydraulische Druckhöhe über der Heizfläche — Gleichmäßiges Einhalten der günstigsten Safthöhe. — Kleinstmöglicher Flüssigkeitsraum zwecks Verminderung der Aufenthaltszeit der Flüssigkeit im Verdampfer. — Glatter, ungestörter Weg der Flüssigkeit (Saft) vom Eintritt zum Austritt. — Vermeidung toter Ecken, Räume, in denen die Flüssigkeit (Saft) sich längere Zeit aufhält (zu lange Erhitzung).

Geringste Instandhaltungskosten. — Geringste Anschaffungskosten zwecks Verminderung der Abschreibung und Verzinsung. — Leichte Zugänglichkeit der Rohrdichtungen. — Leichtes Auswechseln schadhafter Heizrohre. — Einfache, übersichtliche Bauart. — Leichte Bedienung und Überwachung durch gewöhnliche Arbeiter (s. a. „Einige Fehler bei der Ausführung von Verdampfern", *Chem. Apparatur* **1927**, 112).

Das Kondenswasser. Die Ansammlung von Kondenswasser in der Heizkammer bedingt Leistungsverminderung; Wasserstandsanzeiger anbringen. Die Temperatur ist immer niedriger als die Dampftemperatur, aus der das Wasser entstand, weil beim Abrieseln an der Heizfläche noch Wärme abgegeben wird, je nach der Bauart der Heizfläche und nach dem Anstrengungsgrad liegt die Temperatur etwa in der Mitte zwischen Dampftemperatur t_3 und Flüssigkeitstemperatur t_9 (Abb. 28).

Das Kondenswasser ist aus den unter Druck stehenden Heizräumen mit Kondenstöpfen abzuführen, aus den unter Luftverdünnung stehenden Heizräumen, ferner aus Wärmern, die mit Brüden unter 100° beheizt werden, mittels barometrischer Fallrohre, Brüdenwasserpumpen oder „Rückleiter". — Zusammenführen aller Kondenswasser oder Überführen von einer zur andern Stufe ist wärmewirtschaftlich unzweckmäßig, Überwachung auf Laugen-, Salz- oder Zuckergehalt schwierig; Gefahr von Überflutungen der nachfolgenden Heizräume und von Wasserstauungen. Die heißesten Wasser werden zum Dampfkesselspeisen verwendet, die andern getrennt zu Zwecken der Fabrikation, Lösen, Auslaugen, Waschen u. dgl. — Die Kondenswasserableitungen sind reichlich zu bemessen, um Stauungen zu verhindern.

Entlüftung der Heizflächen. Die Heizdämpfe und Brüden führen stets Luft und unkondensierbare Gase mit sich. Beim Kondensieren des Wasserdampfes reichern sich diese Gase an der Heizfläche an, behindern den Heizdampfzutritt und erschweren den Wärmeübergang. Eine Verminderung der Leistung ist die Folge. Gute Entlüftungen sind deshalb einzurichten für das Abblasen von 0,5% der Heizdampfmenge bei Druck und 0,5 bis 3% der Heizdampfmenge bei Unterdruck.

Flüssigkeitseintritt und Überzug zur nächsten Stufe. Flüssigkeit mit niedrigerer Temperatur als derjenigen der im Verdampfer siedenden Flüssigkeit oben einziehen; kalte Flüssigkeit strebt nach unten, unterstützt die Bewegung; Vorsicht bei Flüssigkeiten mit großer Siedepunktserhöhung, LEIDENFROSTscher Vorgang kann Verspritzen bewirken. — Flüssigkeit mit höherer Temperatur (stets der Fall beim Überziehen von einer zur nächsten niedrigeren Stufe) wird unten eingeleitet. Eintretende Selbstverdampfung durch Druckentlastung erzeugt Brüden, der von unten aufwühlend wirkt, Saftströmung verstärkend. — Gute Verteilung, damit örtlich nicht zu starke Dampfbildung Flüssigkeit in die Brüdenleitung treibt.

Am Verdampfkörper Schaufenster auf die ganze Höhe verteilt anbringen; oben Lichtglas für Innenbeleuchtung, unten zweckmäßig noch Saftstandsanzeiger. — Abdämpfeinrichtung zum Reinigen der Fenster.

Saftfänger, Übersteiger, Schaumscheider werden in die Brüdenleitungen über dem Verdampfungsraum eingebaut, um überspritzende Flüssigkeit abzufangen und zum Verdampfer zurückzuleiten. — Ein Sicherheitsmittel gegen Verluste; bei hohem Steigraum, zweckmäßiger Durchbildung des Apparates und guter Bedienung aber unnötig. — Nachteile sind: Erzeugung von Druckverlusten im Brüdenstrom, deshalb Verminderung des nutzbaren Temperaturgefälles; Vermehrung der Abkühlungsverluste; Rücklauf unrein, Flüssigkeit schädigend.

Literatur: K. ABRAHAM, Die Dampfwirtschaft in der Zuckerindustrie. Magdeburg 1912. — W. GREINER, Verdampfen und Verkochen. Leipzig 1920. — E. HAUSBRAND, Verdampfen, Kondensieren und Kühlen. Berlin 1924. — H. SCHRÖDER, Die Schaumabscheider als Konstruktionsteile chemischer Apparate. Leipzig 1918. — K. STAMMER, Der Dampf in der Zuckerfabrik. Magdeburg 1891.

F. A. Bühler†, Berthold Block.

Abfüllmaschinen sind Vorrichtungen, welche die mühsame und zeitraubende Verteilung von chemischen Präparaten in kleine Mengen und ordnungsmäßige Verpackung mehr oder weniger selbsttätig ausführen und mit der Erzielung äußerster Genauigkeit eine sehr beträchliche Ersparnis an Bedienung vereinigen. Nach der Beschaffenheit der abzufüllenden Substanzen unterscheidet man Abfüllmaschinen für Flüssigkeiten, Breie, wozu auch die Schmieren gehören, und Pulver.

Bei Flüssigkeiten ist die Konsistenz bzw. Viscosität sehr wesentlich. Spirituöse Flüssigkeiten, wie Wein, Branntwein, Parfüm, fließen schneller als Wasser und

Milch und diese wieder schneller als Fruchtsäfte, Öle und Lacke. Dementsprechend können die Abflußleitungen bei leichter fließenden Flüssigkeiten enger und die Apparate kleiner gehalten werden. Bei Mineralwasser und Bier muß noch dem Kohlensäuregehalt Rechnung getragen werden. Konsistente Fette, wie Schmieren, werden mit besonderen Beschleunigungsvorrichtungen, wie Erhitzern und Pumpen, versehen. Bei den gewöhnlichen Flüssigkeiten werden Heber zum Abfüllen benutzt, die in einem durch Ventilschwimmer stets auf gleichem Niveau gehaltenen Behälter untergebracht sind und daher nach dem Gesetz der kommunizierenden Röhren die Flaschen u. s. w. nur bis zu einer bestimmten Höhe anfüllen, unabhängig von der Fassung der Flaschen. Die Heber werden reihenweise oder um das Niveaugefäß herum kreisartig angeordnet und beginnen zu fließen, wenn die Flasche auf die etwas erhöhte Füllplatte gestellt wird. Beim Abheben der Flasche wird der Heber gesenkt und verschließt sich durch einen Konus selbsttätig. Die Flaschen werden ständig zu- und abgeführt, aber jeder einzelnen wird genügend Zeit für die Füllung gelassen. Bei Füllung unter Überdruck, also bei Mineralwasser und Bier, wird die Flasche im Hals abgeschlossen und vor dem Eintritt der Flüssigkeit mit Kohlensäure aus einer besonderen Leitung gefüllt, während die vorhandene Luft verdrängt wird, bis Druckausgleich eingetreten ist. Dann wird die Flüssigkeit eingelassen, während das Innengas zurückströmt, und zum Schluß der Drucküberschuß allmählich abgelassen, damit der Inhalt beim Abnehmen nicht übersprudelt (s. Bier). Bei Milch, wo kein Überdruck erforderlich ist, aber Fernhaltung der Berührung mit der Hand, werden die Flaschen unmittelbar nach der Füllung noch durch Kappen verschlossen. Bei Ölen wird das Speisegefäß höher aufgestellt und die Anzahl der Heber vermehrt oder das lichte Maß der Leitungen erhöht oder die Masse angewärmt, um die Füllung zu beschleunigen. Für Schuhcreme verwendet man rechteckige geheizte Kasten mit reihenweise angeordneten Abflußöffnungen, die mittels eines gemeinsamen Hebels gleichzeitig bedient werden. Sie füllen die auf einer darunter befindlichen beweglichen Grundplatte reihenweise aufgestellten Dosen gleichmäßig an (s. Bohnermassen). Noch dickere Flüssigkeiten werden mit Kolben von genau einstellbarem Hub angesaugt und in Flaschen, Glasrohre oder Tuben eingepreßt. Mitunter verzichtet man auf die Anwärmung und preßt die gut durchgerührte Masse mittels einer Schnecke in das Auffanggefäß hinein, wobei man die Menge durch die Bemessung des Schneckenweges bemißt. Die Tuben werden mit ihrem offenen Ende (dem Boden) auf den Abfüllstutzen aufgestülpt und nach der Füllung abgezogen, soweit sie nicht durch die Füllung herausgestoßen werden, und mit besonderen Maschinen durch mehrmaliges Umfalzen des Randes, ev. noch durch besondere Sicherheitsklammern verschlossen. Bei kreisförmigen Füllapparaten, z. B. von BOLDT & VOGEL (s. Abb. 53), beschränkt sich die ganze Handarbeit darauf, die Tuben in eine Plattenbohrung hineinzusetzen.

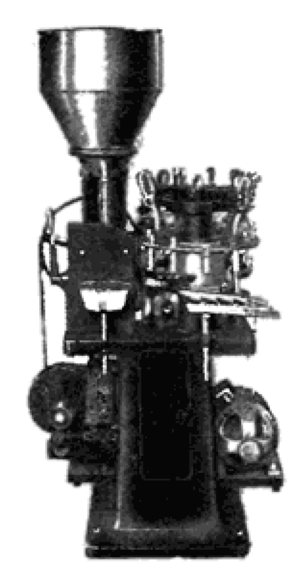


Abb. 53.
Tubenfüll- und Schließmaschine von BOLDT & VOGEL, Hamburg.

Soll jede Flasche ein genau bestimmtes Volumen erhalten, wie es z. B. gesetzlich vorgeschrieben ist beim Spiritusverkauf, so werden geeichte Zylinder in die Abfüllmaschinen eingeschaltet, die von dem oben angegebenen Niveaugefäß aus selbsttätig bis zur Marke angefüllt werden und sich dann selbsttätig in die Flasche entleeren, wobei durch Umschaltung der leere Zylinder sich gleichzeitig füllt.

Kompliziertere Vorrichtungen erfordert die Abfüllung von Pulvern, Salzen u. dgl. Da auch sie nach dem Volumen gemessen werden, muß ihnen durch Rührwerk im Fülltrichter eine ganz bestimmte Konsistenz verliehen werden, ev. müssen sie zuvor auf eine bestimmte Korngröße zerkleinert oder mit bestimmten Substanzen gemischt werden. Man läßt sie dann in ein genau kalibriertes Gefäß fallen, z. B. in die Bohrung eines horizontalen Zylinders, aus der sie beim Drehen durch ein Trichterrohr in das Auffangegefäß, eine Tüte u. dgl. entleert wird. Durch ständiges Rütteln sucht man das Pulver zusammenzudrücken. Oder man preßt das gut durchgearbeitete Pulver mittels eines Schneckenwerkes durch ein Abfüllrohr gegen den Boden einer untergestellten Tüte, Tube oder Flasche und bringt so die stark komprimierte Masse in einem möglichst engen Raum unter. Der Druck ist jedoch nicht so stark, daß die Wandung gefährdet wird oder daß nicht mittels eines Pinsels oder einer Bürste die einzelnen Teilchen sich abheben oder beim Umdrehen des Gefäßes ausschütten lassen. Als Maß für die Einfüllung dient bei FRITZ KILIAN, Berlin, die Länge des Schneckenweges, natürlich auf Grund rein empirischer Versuche mit dem betreffenden Material. Oft wird mit dem Abfüllen die Formung in Pastillen oder Tabletten verbunden. Erstere enthalten besondere Zusätze wie Stärke, Dextrin, Milchzucker als Bindemittel; bei letzteren dagegen wird allein durch den Formungsdruck der Zusammenhalt hervorgebracht. Die einfachste Herstellungsart der stoßweisen Zusammenpressung einer abgemessenen Menge durch einen Stempel innerhalb einer zylindrischen Form versagt bei vielen Substanzen, die abblättern, auch wenn der Druck beträchtlich gesteigert wird. Es hat sich aber als vorteilhaft erwiesen, die Pulvermasse nicht plötzlich, sondern allmählich zusammenzupressen und zu entlasten, damit die eingeschlossene Luft genügend Zeit erhält zu entweichen. FRITZ KILIAN hat diesen Gedanken durchgebildet (s. unter Galenische Präparate, die Tablettiermaschinen) und noch bessere Resultate mit dem „Doppelkompressor" erzielen können, bei welchem der Druck von beiden Seiten der Tablette allmählich verstärkt wird (s. Abb. 54). Auch durch wiederholtes Pressen und Entlasten gelingt es, die schädliche Luft zu entfernen. Klebende Substanzen werden durch Einpudern der Formen und Stempel ihrer Klebkraft beraubt. Je nach der Größe der Tabletten werden 20 und mehr Stempel auf einer kreisförmigen Fläche angeordnet, damit genügend lange Zeit zwischen dem Einstreuen und der Tablettenbildung verstreicht. In gleicher Weise kann man auch Kugeln, z. B. für Naphthalin, herstellen, indem man die Stempel mit Kugelflächen versieht und die Masse während des Stempelns leicht dreht. Pillen werden aus der teigigen Masse durch Pressen in Stangen hergestellt, die durch Rillenflächen quer geteilt und innerhalb der Rillen gerollt werden (s. Galenische Präparate). Durch Wälzen in Gummischleim oder Silberfolie kann man die Oberfläche mit einem festen Überzug versehen, wozu man die Pillen in schräg liegenden Dragiertrommeln rotieren läßt (s. Galenische Präparate). Soll die Masse in Rhomboeder verwandelt werden, wie es bei Salmiakpastillen gebräuchlich ist, so wird sie zu Platten verwalzt, die durch schräge Messer in 2 um 120° voneinander abweichenden Richtungen zerteilt wird.



Abb. 54
Doppelpresser von F. KILIAN, Berlin-Lichtenberg.

Die Abfüllmaschinen werden ergänzt durch selbsttätige Verschlußmaschinen

mittels Kork oder Platten (bei Milch), Etikettiermaschinen, Verpackungsmaschinen, Zählmaschinen (bei Tabletten), auf die hier nicht näher eingegangen werden kann. Namentlich die MASCHINEN FÜR MASSENVERPACKUNG G. M. B. H., Berlin, hat zahlreiche gut eingeführte Maschinen hierfür auf den Markt gebracht. Mit allen diesen Maschinen erreicht man die größte Sauberkeit und Gleichmäßigkeit mit einem Mindestmaß von Menschenarbeit, aber auch mit nur geringem Kraftaufwand dank der intensiven Durchbildung sämtlicher Einzelheiten der beschriebenen Apparate.

H. Rabe.

Abscheider sind Apparate zum mechanischen Trennen flüssiger Teilchen von Gasen und Dämpfen. Je nachdem die Schwere, der Stoß, die Schleuderkraft oder das Anhaften (Adhäsion) einzeln wirken, kann man unterscheiden: Schwerkraft-, Stoßkraft-, Schleuderkraft- oder Anhaft- (Adhäsions-) Abscheider. Meistens wirken aber die Kräfte vereint, so daß eine scharfe Unterscheidung nicht möglich ist.

Die Abscheidung der mitgerissenen Tropfen durch die Schwere, welche die natürliche Sinkgeschwindigkeit bewirkt, wäre das einfachste und sicherste Mittel; aber dieses erfordert meistens zu große Wege, Räume und Zeit.

Die Sinkgeschwindigkeit (s. Die sieblose Schleuder, 1921, S. 20) ist, als gleichbleibende Fallgeschwindigkeit $v = \sqrt{\frac{V(\gamma_2 - \gamma_1) 2 \cdot g}{\zeta \cdot \gamma_1 \cdot F}}$ . . . . (1).

In dieser Formel bedeutet:

ζ einen Erfahrungswert, der vom Reibungswiderstand zwischen der bewegten Oberfläche des Körpers und dem Gasstrom abhängig ist, sowie von der Zähigkeit des Gasstromes.

Der Erfahrungswert ζ kann nur durch Versuche bestimmt werden. Auf Einzelheiten hier einzugehen, erübrigt sich. Aus der Formel kann man aber die Wirkung der verschiedenen Einflüsse erkennen.

γ_1 das *spez. Gew.* des Gases;

γ_2 " " " " Körpers;

F die zum Gasstrom senkrechte Fläche des Körpers in m^2;

v die Geschwindigkeit des Körpers gegenüber dem Gasstrom;

g die Erdbeschleunigung = 9·81 *m*/Sek.;

V ist der Rauminhalt des Tropfens in Litern;

G sein Gewicht, somit $G = V \cdot \gamma_2$.

Ist die senkrecht ansteigende Geschwindigkeit (v_1) eines Dampfstromes größer als die Sinkgeschwindigkeit (v), also $v_1 > v$, dann wird der Tropfen vom Dampfstrom mitgerissen. Wird die ansteigende Geschwindigkeit (v_1) kleiner als die Sinkgeschwindigkeit (v), also $v_1 < v$, dann fällt der Tropfen in dem senkrechten Dampfstrom mit dem Geschwindigkeitsunterschied $v - v_1$.

Die Sinkgeschwindigkeit, somit die Schnelligkeit der Trennung, ist hauptsächlich abhängig vom Unterschied der *spez. Gew.* Je leichter das Gas oder der Dampf (Vakuum), umso größer ist die Sinkgeschwindigkeit. Umgekehrt weist die Formel darauf hin, daß mit zunehmendem *spez. Gew.* des Dampfes, also mit steigender Spannung, die Sinkgeschwindigkeit kleiner wird, also die Gefahr des Mitreißens unter sonst gleichen Verhältnissen steigt. Die Brüdengeschwindigkeit muß deshalb, z. B. im Druckverdampferkörper, kleiner gehalten werden als in Vakuumverdampfern. — Beim kritischen Druck, bei welchem Dampf und Flüssigkeit das gleiche *spez. Gew.* besitzen, ist deshalb eine Abscheidung unmöglich (bei Wasserdampf also bei 200,5 *Atm.* und 365°). Weiter ist die Sinkgeschwindigkeit von der Fläche des Körpers, also von der Körpergröße abhängig. Diesen Einfluß der Tropfengröße, den Tropfenradius, erkennt man aus einer Versuchsreihe über frei fallende Wassertropfen in ruhender Luft.

Fallgeschwindigkeiten frei fallender Wassertropfen in ruhender Luft, 740 *mm* Barometer, 15—20°.

Wassertropfen		Fallgeschwindigkeit
Gewicht *mg*	Radius *mm*	*m*/Sek.
0,03	0,193	1,67
0,05	0,229	2,07
0,1	0,288	2,63
0,45	0,477	3,87
0,93	0,603	4,46
3,00	0,896	5,57
6,62	1,167	6,23
12,40	1,439	6,9
19,50	1,67	7,09
steigt bei größten Tropfen nicht über		8,00

Aus diesen Versuchszahlen geht hervor, daß z. B. von einem mit 5 *m* in der Sekunde senkrecht nach oben gerichteten Luftstrom noch Wassertropfen von 0,6 *mm* Radius = 1,2 *mm* Durchmesser mitgerissen werden. Um dies zu vermeiden, muß man mit der Luftgeschwindigkeit weit heruntergehen. In Kaminkühlern, in denen die aufsteigende Geschwindigkeit mehr als 4 *m*/Sek. beträgt, macht sich für die Umgebung ein unangenehmes Sprühen bemerkbar. In Verdampfern (s. Bd. I, 24), in denen bei 100° eingedampft wird, darf die aufsteigende Brüdengeschwindigkeit im allgemeinen 1 *m*/Sek. nicht überschreiten, wenn keine schädlichen Saftverluste eintreten sollen. Dabei bewirken ungeregelte Ströme, schlechte Führung der Brüden doch Verluste.

Wenn auch z. B. der senkrechte Steigraum über der Verdampferfläche ein unentbehrliches Mittel ist, das Überspritzen und Überschäumen zu mildern, so wird man damit allein doch nicht vollständiges Abscheiden erreichen. Andere Hilfsmittel müssen mit angewendet werden.

Im horizontalen Dampfstrom haben die Tropfen infolge der Schwere das Bestreben, nach unten zu sinken, mit der Geschwindigkeit v, während sie sich, vom Strom mitgerissen, gleichzeitig wagrecht weiterbewegen mit v_1. Aus beiden Kräften ergibt sich eine Mittelgeschwindigkeit v_2 nach Abb. 55.

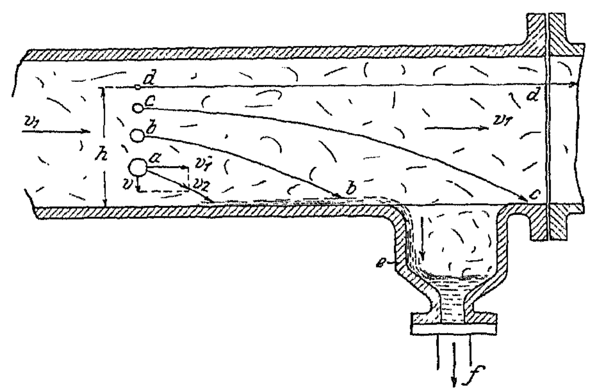


Abb. 55. Bewegung von Tropfen verschiedener Größe im horizontalen Dampfstrom.

Je größer die Sinkgeschwindigkeit v ist, umso schneller gelangt der Tropfen auf die Sohle des Rohres, um dort nach der tiefer liegenden Stelle abzufließen. Während die größeren Tropfen *a* und *b* rechtzeitig die Sohle erreichen, um in dem Auffangtopf *e* aufgehalten und durch das Rohr *f* abgeleitet zu werden, erreicht *c* zu spät die Sohle, *d* überhaupt nicht mehr. Aber aus diesen Darstellungen geht hervor, daß man aus einem genügend langen, wagerechten Dampfstrom auch die kleinsten Flüssigkeitstropfen abscheiden kann.

Aus dieser Erscheinung erklärt sich auch die zuverlässigere Arbeit solcher Verdampfer, bei denen der Dampf- und Flüssigkeitsstrom nicht senkrecht in die Höhe geschleudert wird (z. B. Abb. 36, Bd. I, 19), sondern wagrecht in den Dampfraum geführt wird (z. B. Abb. 41, Bd. I, 23). — Die Abb. 55 läßt auch den Einfluß der Schichtdicke erkennen. Je dicker der Dampf- oder Gasstrom, umso größer ist die Fallhöhe *h*, umso länger ist der Weg, den der Tropfen zurücklegen muß, um aus dem Bereich des Stromes zu gelangen. In je dünnere Einzelschichten man den Strom zerlegt, umso leichter ist die Abscheidung.

Es ist meistens erforderlich, noch besondere Apparate, die Abscheider, einzuschalten, um die erforderliche Abscheidung zu gewährleisten. Meistens sind die Abscheider zylindrische Gefäße, die entsprechend geformt sind und Einbauten erhalten, um die Tropfenabscheidung zu erzwingen. Die Abscheider erhalten Anschlüsse für die Zuleitung der mit Flüssigkeitstropfen geschwängerten Dämpfe, für die Ableitung der entfeuchteten, entteerten, vom Saft, von der Lauge befreiten Dämpfe, und Anschlüsse zur Abfuhr der abgeschiedenen Flüssigkeit. Es ist von besonderer Bedeutung, daß die abgeschiedene, angesammelte Flüssigkeit auf dem kürzesten Wege schnellstens aus dem Bereich des strömenden Dampfes geführt wird.

Als sicherstes Mittel für die Abscheidung dienen:

1. Scharfe, regelmäßig wiederholte Richtungsänderung unter Ausnutzung des Stromes durch Aufprallen und der Schleuderkraft.

2. Plötzliche Erweiterungen, die Geschwindigkeitsverminderungen des Dampfstromes gestatten.

3. Zerteilung in dünne Stromfäden.
4. Darbietung großer Anhaftflächen.

Die Wirkungen des Stoßes, der Schleuderkraft, der Geschwindigkeitsverminderung beruhen auf der Trägheit des Flüssigkeitstropfens gegenüber dem spezifisch leichteren Dampf oder Gas.

Stoß und Schleuderkraft, Richtungswechsel, Druckänderung bedingen Arbeitsaufwand, der sich in den Abscheidern als Druckverlust bemerkbar macht. Dieser Druckverlust darf meistens bestimmte Grenzen nicht überschreiten, wenn er nicht auf die Leistung der andern Apparate störend einwirken soll.

Bei der Geschwindigkeitsverminderung durch Querschnittsvergrößerung wirkt die Trägheit dadurch, daß die Flüssigkeitstropfen gegenüber den schnell sich verlangsamenden Dampfteilen (die infolge ihrer geringeren Masse weniger Arbeitskraft aufgespeichert haben) eine größere Geschwindigkeit beibehalten und nun bei gleichzeitiger Richtungsänderung des Dampfstromes aus dem Strom herausstreben, bis der in ihnen aufgespeicherte Arbeitsüberschuß verbraucht ist.

Die Abscheider sollen also so gebaut sein, daß dem eintretenden Gemisch erst eine möglichst große Strömungsgeschwindigkeit erteilt wird, die dann in erweiterten Hohlräumen um das Mehrfache vermindert werden kann.

Bei der Richtungsänderung äußert sich die Trägheit als Schleuderkraft, indem die Teilchen in der bisherigen Richtung weiterzufliegen streben.

Die Schleuderkraft macht sich also auch hier als ein wertvolles Mittel bemerkbar, um verschiedenartige Körper zu trennen.

Nach der Formel 1, Seite 35, wird beim freien Fall die Sinkgeschwindigkeit vom Eigengewicht des fallenden Körpers betätigt. Die Schleuderkraft gibt die Möglichkeit, auf den Körper, den Flüssigkeitstropfen, mit größerer Kraft einzuwirken, als dies durch die Erdanziehung geschieht. — Die Schleuderkraft ist

$$C = \frac{m \; v_1^2}{r} = \frac{G}{g} \cdot \frac{v_1^2}{r} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2).$$

In dieser Formel bedeutet

m die Masse $= \frac{G}{g}$;

G das Gewicht des Körpers, des Flüssigkeitstropfens $= V \cdot \gamma_2$;

g die Erdbeschleunigung;

v_1 die Geschwindigkeit *m*/Sek., mit der der Tropfen in der Entfernung r um die Achse kreist:

$$v_1 = \frac{2\, r \cdot \pi \cdot n}{60}$$

n Drehzahl in der Minute.

Die Schleuderkraft wirkt natürlich gleichzeitig auf den Dampf und den schwebenden Flüssigkeitstropfen. Da das Tropfengewicht $S = V \cdot \gamma_2$ ist, so ergibt sich aus der Formel 2, daß die Schleuderkraft ebenfalls im Verhältnis des *spez. Gew.* des Flüssigkeitstropfens zum Dampf wächst. Wiegt z. B. 1 m^3 Dampf bei 0,1 *Atm.* 0,0687 *kg* und die Flüssigkeit, aus welcher der Tropfen entstand, 1300 *kg*, dann ist die bewegende Kraft des Tropfens $\frac{1300}{0{,}0687} = 19\,000$mal größer als die des Dampfes.

Die Formel 2 läßt erkennen, daß mit umso größerer Wirkung durch die Schleuderkraft zu rechnen ist, je schneller Gas und Tropfen strömen und je kleiner der Ablenkungsradius ist. Der Einfluß ist in der Abb. 56 erläutert. Bei *a* sei angenommen, daß der Ablenkungsradius 4 Einheiten groß ist, dagegen bei *b* nur 1 Einheit. Bei gleicher Gasgeschwindigkeit ist dann aber im letzteren Falle die Schleuderkraft 4mal größer, die trennende abscheidende Kraft dementsprechend auch größer.

Abb. 56. Wirkung der Schleuderkraft auf Abscheidung von Tropfen.

Trotzdem die Schleuderkraft die Abscheidung beschleunigt, muß doch eine genügende Zeit zur Verfügung stehen, um dem Tropfen zu ermöglichen, aus dem Strominnern nach außen wandern zu können. Ändert man den Stromweg, bevor der Tropfen herausgewandert ist, dann wird er im Gasstrom hin- und herwandern,

ohne herauszukommen. Deshalb ist es unzweckmäßig, den Gasstrom zickzackartig zu führen. Wie die Abb. 57 erkennen läßt, werden die Tropfen abwechselnd nach außen und nach innen geworfen.

Geregelte Strömung unter Vermeidung von Wirbeln ist besser. Die Abb. 58 zeigt die spiralförmige Führung, bei der ebenso wie bei der schneckenförmigen Fortleitung dauernd gleichgerichtet die Schleuderkraft auf den Tropfen wirkt.



Abb. 57. Weg der Tropfen bei Zickzackführung der Gase.

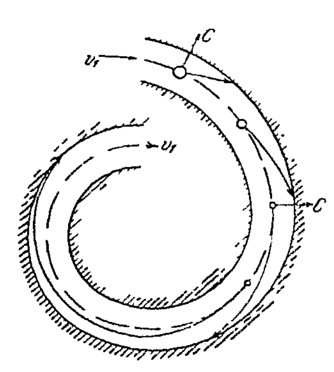


Abb. 58. Weg der Tropfen bei spiralförmiger Führung des Gasstromes.

Solche wirbellosen Ströme bedingen auch die geringsten Druckverluste, also den geringsten Kraftaufwand für die Abscheidung.

Die einfachen Prellplatten wirken unvollkommen, weil der Strom zu umfangreich bleibt und die in der Mitte schwebenden Tropfen nicht nach außen an die auffangenden Platten dringen können.

Siebe zum Abfangen der Tropfen, zum Zerstören des Schaumes werden vielfach angewendet. Die gelochten Bleche oder geflochtenen Drahtsiebe sollen eine feine Zerteilung des Gas- oder Dampfstromes bewirken, so daß jedem Tropfen möglichst Gelegenheit zur Berührung mit dem Sieb gegeben wird. Da die freie Siebfläche nur etwa 30—60% beträgt, so erfolgt vor dem Sieb eine Zusammenschnürung der Stromlinien, im Sieb eine Geschwindigkeitserhöhung und hinter dem Sieb eine Erweiterung. Diese Wechsel bedingen scharfe Ablenkungen und Herauswerfen der Tropfen.

In den mit der Tropfenflüssigkeit benetzten Sieböffnungen macht sich die Oberflächenspannung störend bemerkbar. Kleinere Öffnungen werden mit einer Flüssigkeitshaut verschlossen und leisten dem Durchfluß des Gases Widerstand.

Der Druckverlust allein durch die Oberflächenspannung beträgt bei

Sieb-Lochung Durchmesser	0,7	1,6 *mm*
Benetzende Flüssigkeit	Druckverlust *mm* Wassersäule	
Wasser	27	
50%ige Zuckerlösung . .	36	
Honig, flüssig	43	18

Dabei kann man beobachten, daß es bei schäumenden Flüssigkeiten durch diese Häutchen in den Siebmaschen oder Lochungen zu neuer Schaumbildung kommen kann. Im günstigsten Falle zerplatzt das Häutchen, und neue feine Spritzer entstehen hinter dem Sieb. Mindestens ist deshalb die Anwendung mehrerer Siebe hintereinander nötig, um die Nachteile zu mildern.

Füllkörper, in Gefäße eingefüllt, dienen häufig zum Abscheiden flüssiger Teilchen. Die Bewegung zwischen den Füllkörpern ist ungeregelt, so daß größere Füllhöhen angewendet werden müssen für eine gute Abscheidung. Infolge ihrer großen Oberfläche bieten sie viele Anhaftflächen dar, die das Abfangen der Schwebeteilchen erleichtern. Häufig werden die Füllkörper noch besonders berieselt, um die Anhaftfläche genügend feucht zu halten. Trockene Flächen halten, ebensowenig wie Staub, kleine feinzerteilte Flüssigkeitsmengen ungenügend zurück.

1. Teerabscheider für Gase. Sie sind dazu bestimmt, aus Steinkohlen- oder Generatorgas die im Gase in Nebelform enthaltenen Teerteilchen auszuscheiden, um das zu Leucht-, Kraft- oder Heizzwecken bestimmte Gas so weit zu reinigen, daß die meist recht lange Rohrleitung, die Düsen, Brenner u. s. w. vor Verstopfungen bewahrt bleiben, und um zugleich den wertvollen Teer zu gewinnen. Bei Kraftgas dienen sie dazu, den Gasmotor vor Verschmutzen zu schützen. Den Siebglockenreiniger bzw. den Teerscheider, Bauart PELOUZE & AUDOUIN, zeigt Abb. 59.

Das Gas tritt in den Unterteil des Apparates ein und strömt durch einen oder mehrere Rohrstutzen in den oberen Teil. Jeder Rohrstutzen wird durch 2 – 4 konzentrisch angeordnete Glocken aus gelochtem Blech abgeschlossen, die vertikal beweglich aufgehängt und unten durch das sich ebenfalls noch abscheidende Gaswasser hydraulisch abgeschlossen sind. Sie sind so angebracht, daß die Schlitze des einen von den undurchbrochenen Stellen des darauffolgenden verdeckt werden, so daß das mit einer gewissen Geschwindigkeit durch die Öffnung des einen Bleches strömende Gas sich an der undurchbrochenen Fläche des in geringem Abstand folgenden Bleches stößt. Da in Gasfabriken, für welche dieser Apparat hauptsächlich in Frage kommt, die Gasproduktion je nach der Jahres- und Tageszeit sehr schwankt und zum sorgfältigen Abscheiden bei diesen Apparaten eine bestimmte Gasgeschwindigkeit bzw. Gasdruck herrschen muß, damit die Flüssigkeitsteilchen wirklich an die gegenüberliegende Wandung der gelochten Bleche geschleudert werden, müssen diese Glocken so aufgehängt werden, daß sich ihre Wirksamkeit der jeweiligen Gasproduktion bis zu einem gewissen Grade anpaßt. Aus diesem Grunde hängen die Glocken beweglich an einem Seile, wobei das eigene Gewicht durch eine entsprechende Belastung des freien Seilendes bis auf einen kleinen regulierbaren Betrag ausgeglichen ist. Dieser wird so gewählt, daß bei normalem Gasdruck die Glocke genügend

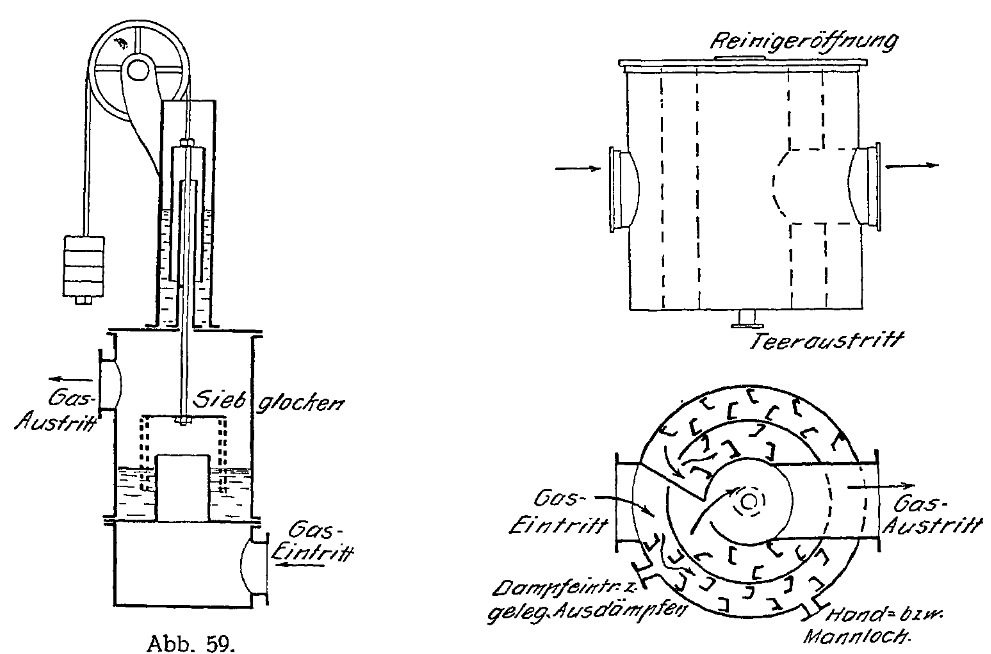


Abb. 59.
Teerabscheider, Bauart PELOUZE & AUDOUIN.

Abb. 60 und 61. Teerabscheider, Bauart HEINE.

weit aus der hydraulisch abschließenden Flüssigkeit gehoben wird. Steigt die Gasproduktion, so wird die Glocke weiter gehoben und ein größerer Querschnitt der durchlochten Bleche freigelegt; sinkt die Gaserzeugung, so fällt die Glocke. Der Druckunterschied des Gases vor und nach dem Passieren der Glocke beträgt etwa 80 *mm* Wassersäule.

Nach diesem Prinzip existieren verschiedene Konstruktionen, so auch der Teerabscheider von DRORY der *Bamag*. Bei dickflüssigem Teer und Pech verstopfen sich jedoch die fein geschlitzten Glocken sehr schnell.

Während die genannten Teerabscheider Stoßkraft- und Anhaftabscheider sind, sind die nach dem System HEINE, *D. R. P.* 230 182 der Firma HEINE, Düsseldorf, vereinigte Stoßkraft-, Schleuder- und Anhaftkraftabscheider.

Wie Abb. 61 zeigt, wird das Gas zwei- oder mehrmals in einem zylindrischen Behälter herumgeführt, wobei es gegen besonders geformte Schaufeln stößt. Die Breite dieser Schaufeln hängt von der Gasmenge und dem Drucke ab, den dieser Apparat fortnehmen darf, z. B. bei Generatorgas manchmal noch nicht 5 *mm* Wassersäule. Die Schaufeln werden, um bei den geringen Durchgangsgeschwindigkeiten Ruhestellen zu vermeiden, mit einem gewissen Zwischenraum an den Wänden befestigt, dessen Breite von der Temperatur des Gases bzw. von der Konsistenz des abzuscheidenden Stoffes abhängt. Die Form der Schaufeln richtet sich im allgemeinen nach der Durchflußgeschwindigkeit. Verstopfungen finden in diesem Apparat nicht statt. Sollte es sich um besonders zähflüssigen Teer handeln, wie er sehr häufig bei Generatorgas, namentlich bei aus Braunkohle gewonnenem, vorkommt, so wird der Boden fortgelassen und der Apparat in eine Wassertasse gestellt, so daß diese Abscheidungen nur an den vertikalen Wänden hinunter ins Wasser zu laufen haben.

Meistens handelt es sich in der chemischen Industrie um die Abscheidung größerer Flüssigkeitströpfchen, die von dem Gase nur infolge zu großer Geschwindigkeit mechanisch mitgerissen werden, z. B. Wasser, welches das Gas aus dem

Wascher mitreißt, Waschöl, mit dem das Koksofengas in den Destillationskokereien behandelt wird, u. dgl. Da diese Teilchen sich verhältnismäßig leicht ausscheiden lassen, sind häufig einfachere Apparate verwendbar. Vielfach bedient man sich eines Apparates mit 8—9 Prallwänden, gegen die das Gas stößt (vgl. Abb. 62, gemäß *D. R. P.* 230182 der Firma HEINE, Düsseldorf).

*2. **Dampfwasserabscheider, Dampftrockner, Dampfentwässerer*** sind Apparate, um das aus den Dampfkesseln durch Überlastung, ungünstige Bauart, unreines Speisewasser, Überschäumen mitgerissene Wasser und den in den Rohrleitungen kondensierten Dampf auszuscheiden. Überhitzer verdampfen wohl einen Teil des mitgerissenen Wassers, aber ein Teil der Tropfen perlt (LEIDENFROST) über die glühende Überhitzerheizfläche, ohne zu verdampfen. Diese Abscheider werden den Dampfmaschinen, mit Dampf zu heizenden Apparaten, Heizkörpern u. s. w. dicht vorgeschaltet und sind in der Regel sehr einfacher Konstruktion. Es sind teils Stoßkraftabscheider, Gefäße mit eingebauter Prallfläche oder Apparate, in denen die flüssigen Teilchen durch Richtungsänderung und Geschwindigkeitsverzögerung zur Ausscheidung gebracht werden, wie Abb. 63 zeigt. Als Abscheider von

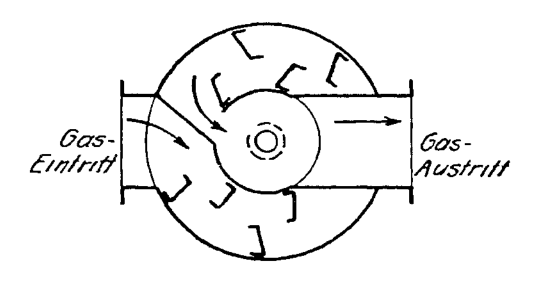
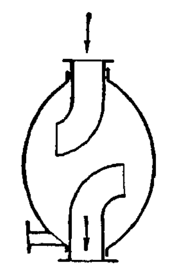
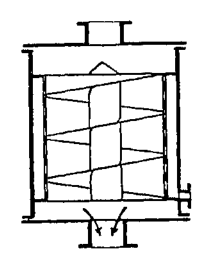


Abb. 62.
Gasreiniger von C. HEINE, Düsseldorf.


Abb. 63.
Dampfentwässerer.


Abb. 64.
Zentrifugalkraftentöler.

Dampfkraftmaschinen (Dampfmaschinen, Turbinen) müssen sie nicht nur das auf der Sohle der Dampfleitung fließende Kondenswasser und die vom Dampf mitgerissenen feinen Wassertropfen abführen, sondern auch die plötzlich anfallenden größeren Wassermengen, um Wasserschläge zu vermeiden.

Der Baustoff muß gegen die besondere Beanspruchung durch häufigen Temperaturwechsel, der ein „Arbeiten" des Baustoffes zur Folge hat, genügend widerstandsfähig sein, besonders für Höchstdruckdampf. Das Ansammeln und Wiederabfließen von Wasser aus dem Abscheider verursacht wechselnde Wärmespannungen (z. B. Heißdampf 450°, Kondensat 175°), denen Nietnähte auf die Dauer nicht gewachsen sind. Über die Art, wie die Schweißnähte zweckmäßig gesichert und wie gewöhnlich Kondenswasser und stoßweiße ankommendes Wasser rasch aus dem Bereich des strömenden Dampfes abgeführt werden, vgl. TH. HOFFMANN, Wasserabscheider für Hochdruckdampf, *Chem. Apparatur* **1926**, 188.

Derartige Abscheider dienen auch zur Entwässerung von Druckluft, verdichteten Gasen u. dgl.; der z. B. in der vom Luftpresser angesaugten Luft vorhandene Wasserdampf wird durch die Verdichtung der Luft kondensiert und scheidet sich als Wasser ab. Bei der Fortleitung der Druckluft und beim Expandieren an der Gebrauchsstelle könnte dieses Wasser zum Einfrieren Veranlassung geben, wenn es nicht abgeschieden wird.

*3. **Saftsauger, Laugenfänger*** für Verdampfapparate. Beim Abdampfen (s. Bd. I, 32) von Flüssigkeiten reißen die aus der Flüssigkeitsoberfläche austretenden Dämpfe (Brüden) mehr oder weniger Flüssigkeit mit. Entsteht beim Eindampfen Schaum, dann muß dieser durch besondere Einrichtungen zerstört werden. Auch hierbei können neue Spritzer entstehen, die im Brüden schwebend mitgerissen

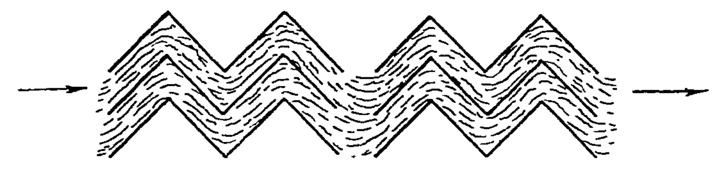
werden. Saft- bzw. Laugenverluste wären die Folge. Dagegen wendet man vor allem weite Steigräume im Verdampfraum an, um die Brüdengeschwindigkeit zu vermindern, die dann weniger mitreißend wirken. Dann verwendet man hohe Steigeräume, um den Tröpfchen Zeit zum Zusammenballen zu geben, um zu verhindern, daß die senkrecht aufspritzenden Teilchen bis zum Brüdenausgang durch die aufgespeicherte Kraft fliegen. Schließlich baut man in den Verdampfer oder in die Brüdenleitung noch besondere Abscheider.

4. Dampfentöler. Diese dienen dazu, das von dem Dampfe aus der Dampfmaschine mitgeführte Schmieröl auszuscheiden, um letzteres wiederzugewinnen und um bei Oberflächen- oder Einspritzkondensation ein Kondensat zu erhalten, das zum Dampfkesselspeisen oder für andere Zwecke wieder verwendbar ist, teils auch, um bei Heizanlagen, Apparaten u. s. w. Verstopfungen und Krusten durch Ölansammlungen zu vermeiden. Die einfachste Form dieser Entöler ist ein Filter, ein Behälter, der mit eisernen Drehspänen, Füllkörpern (RASCHIG-Ringen), Kokosmatten gefüllt ist. Diese beiden Ausführungsformen haben wenig Verbreitung gefunden.

Von einem Schleuder(Zentrifugal-)kraftentöler bringt Abb. 64 ein schematisches Schnittbild. Hier durchströmt der Dampf, den Windungen einer Schnecke folgend, den Apparat, wobei durch die Einwirkung der Schleuderkraft die flüssigen, also spezifisch schweren Teile durch einen Siebzylinder hindurch an den inneren Siebeinsatz des Apparates geschleudert und getrennt von dem Dampfstrom abgeleitet werden. Vgl. auch Gaszentrifugen.

Während bei den vorerwähnten Apparaten der Dampf beim Durchströmen der Schnecken in kreisende Bewegung versetzt wird, wird von der Firma SCHEIBE & SÖHNE, Leipzig, ein Schleuderentöler hergestellt, bei dem der Dampf durch ein feststehendes Leitrad eintritt, dann ein Laufrad durchströmt und in Drehung versetzt, an dem eine Schleudertrommel mit Blechscheidewänden befestigt ist. Hierbei werden die flüssigen Teilchen gegen die Wände der Trommel geschleudert und ausgeschieden. Für gewisse Fälle wird das Laufrad von außen her durch Riemen oder elektromotorischen Antrieb in Drehung versetzt.

Von mannigfaltigster Form sind die Stoßkraftentöler. Die Absicht ist hier, den Dampf auf zur Durchgangsrichtung geneigte Flächen aufprallen zu lassen (Vermeidung eines senkrechten Stoßes) und die auftreffende, anhaftende Flüssigkeit schnell, von dem Dampfe gesondert, abzuführen. — Ein Stoßkraftentöler, der wenig Verbreitung gefunden hat, ist der Kettenentöler. In einem Gehäuse sind in vertikaler Richtung eine Menge Ketten aufgespannt, die beim Durchgang des Dampfes als Prallflächen dienen. Die einzelnen Stromlinien sind schlecht geführt, geregelte, sichere Abscheidung daher unmöglich.


Abb. 65. Winkelflächenentöler.

Von den Stoßkraftentölern nehmen die Winkelflächenentöler ein weites Feld ein. Winkeleisen werden in einer Vertikalebene, etwas geneigt, mit der offenen Seite dem Dampfe zugekehrt und zu mehreren Reihen in einem Behälter angebracht, wobei die Winkeleisen einer Reihe hinter die Spalten der vorhergehenden Reihe treten. Statt dieser Winkeleisen nimmt man auch U-Eisen. Zuweilen werden auch Winkelflächen aus Blech, auch verschieden gelocht, geformt, wobei zwei oder mehr Winkel zu einem Ganzen vereint, ineinandergestellt und zu einem Einbau zusammengefügt werden, wie Abb. 65 darstellt. Derartige Winkelflächen werden in den Apparaten horizontal wie vertikal eingebaut, manchmal auch abwechselnd horizontal und vertikal. An Hand der Abb. 57 ist schon erklärt, daß derartiges Zickzack die Abscheidung

erschwert, also eine Häufung von Prallflächen fordert, um wenigstens genügende Wirkung durch Zerteilung der Stromfäden zu erzielen. Damit wächst der Druckverlust.

Von Wichtigkeit bei diesen vielfach sehr verschlungenen Formen ist, daß der Widerstand, den diese Apparate dem durchziehenden Dampfstrome bieten, recht niedrig ist, da ein größerer Rückstau den Dampfverbrauch der Maschine ungünstig beeinflußt. Man rechnet im allgemeinen mit 100—200 *mm* Wassersäule, doch kommen auch höhere Gegendrucke vor. Bei Versuchen der Versuchsanstalt d. Bayer. Revisionsvereins, München (*Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **1910**, 1969), wurden Druckverluste von 0,02—0,08 *Atm.* (also 200—800 *mm* Wassersäule) festgestellt, bei einer Rückgewinnung von 90—96,6% des Öles, einer Entfeuchtung des Dampfes auf 0,3—3,0% Wassergehalt und einem Ölgehalt von 6,8—318 *g* in 1000 *kg* Kondensat hinter dem Abscheider. Ferner darf sich der Apparat nicht durch Ölablagerungen verstopfen.

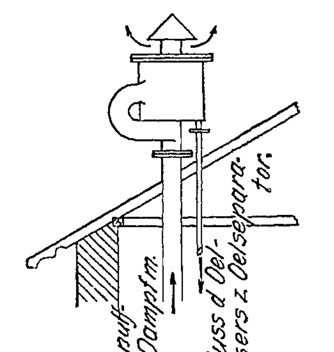


Abb. 66. Dampfentöler zum Anbringen über Dach, zugleich als Schalldämpfer und Wasserfänger.

Ein derartiger Apparat läßt sich auf dem Auspuffrohr einer Dampfmaschine, über Dach, anbringen und wirkt dabei zugleich als Schalldämpfer und Wasserfänger, wie Abb. 66 zeigt.

Von einem Dampfentöler erwartet man, daß das Öl so weit abgeschieden wird, daß höchstens 0,01—0,02 *g* Öl in 1 *l* Kondensat zurückbleiben. Zum guten Arbeiten eines Dampfentölers ist auch die Anwendung eines guten Schmieröls Erfordernis, dessen Entflammungstemperatur über der Dampftemperatur liegt. Das von dem Dampfentöler ausgeschiedene Ölwassergemisch wird in ein Absetzgefäß geleitet, wo das Öl sich von dem Wasser trennt und auf der Oberfläche desselben sich sammelt. Soll es nochmals zu Schmierzwecken verwendet werden, so muß es filtriert werden. Das übrigbleibende Wasser wird, wenn es vom Öle genügend befreit ist, gern für Kesselspeisezwecke benutzt.

5. ***Preßluftentöler*** sind Apparate zum Trennen des Öles aus Preßluft und Preßgasen, die mit dem im Kolbenkompressor zugeführten Schmieröl durchsetzt ist. Das mitgerissene Öl kann bei verschiedenen Anwendungszwecken der Druckluft schädlich wirken, z. B. beim Ausblasen von Maschinen und Apparaten, beim Heben und Fortdrücken von Flüssigkeiten, auch zerstört Öl mit der Zeit Gummischläuche u. dgl. Die Vermischung von Öl und Luft ist außerordentlich fein. Zur Trennung werden Apparate ähnlicher Bauart genommen, wie für die Dampfentölung, aber dabei ist die Entölung meistens unbefriedigend. Man baut deshalb besondere Filter ein. Hierbei wird z. B. von BEYER & CO., Erfurt, zwischen gelochten Blechen eine geeignete Filtermasse (meistens Putzwolle) eingepreßt, durch welche die ölige Luft strömt. Die Öltröpfchen bleiben an der Filtermasse haften und sammeln sich unten an, wo das Öl zeitweilig abgelassen wird. — Besondere Formen sind für die Kältemaschinen durchgebildet zwecks Entölung des verdichteten Kältedampfes (Ammoniak, Kohlensäure u. dgl.); Näheres hierüber s. Kälteerzeugung.

Literatur: E. HAUSBRAND, Verdampfen, Kondensieren und Kühlen. Berlin. — BERTHOLD BLOCK, Die sieblose Schleuder. Leipzig 1921. — HUGO SCHRÖDER, Die Schaumscheider als Konstruktionsteile chemischer Apparate, ihre Bauart, Arbeitsweise und Wirkung. Leipzig 1918. — STOHMANN-SCHANDER, Handbuch der Zuckerfabrikation. Berlin, 1912. *Berthold Block* (*C. Heine*).

Abschwächer, s. Photographie.

Absorption. Hierunter versteht man vornehmlich die Aufnahme von Gasen durch Flüssigkeiten oder feste Körper.

1. Absorption von Gasen durch Flüssigkeiten.

Nach dem von Henry (1803) aufgestellten Absorptionsgesetze lösen sich die Gase proportional ihrem Drucke. Von einer gegebenen Wassermenge wird also z. B. unter 2 *Atm.* Druck die doppelte Menge Sauerstoff gelöst als unter gewöhnlichem Drucke. In einer Reihe von Fällen gilt jedoch dieses einfache Gesetz nicht ohne weiteres, z. B. nicht für die Lösung von Ammoniak im Wasser. Es gilt nämlich nur dann, wenn der gelöste Stoff als Dampf und in Lösung gleichen molekularen Zustand besitzt. Nun besteht aber das Ammoniakgas aus den Molekülen NH_3, während das gelöste Ammoniak die *Mol.* NH_3, NH_4OH sowie die Ionen $NH_4^{\cdot}$ und OH' enthält. Das Henrysche Gesetz gilt nun zwar für die Molekülart NH_3; da aber ihre Konzentration in der Lösung nicht einfach dem titrierbaren Ammoniak proportional ist, so kann auch bei Verdoppelung des Druckes der Ammoniakgehalt nicht ohne weiteres doppelt so groß werden; denn er wird durch die Verschiebung der Gleichgewichte beeinflußt, welche zwischen den einzelnen Molekülarten in der Lösung bestehen.

Sind im Gasraume mehrere Gase vorhanden, dann löst sich nach dem Absorptionsgesetze von Dalton jedes Gas entsprechend seinem Teildrucke so, als wenn die andern Gase nicht vorhanden wären. Aus Luft von Atmosphärendruck z. B. wird vom Wasser ebensoviel Sauerstoff aufgenommen, als wenn reiner Sauerstoff von $^1/_5$ *Atm.* Druck zugegen wäre.

Um die Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeit zu bestimmen, bringt man eine bestimmte Menge der Flüssigkeit in ein mit Hahn verschließbares Glasgefäß, das mit einer Gasbürette in Verbindung steht, und schüttelt so lange, bis das Gasvolumen nicht mehr abnimmt. Als Maß der Löslichkeit nimmt man das von einem Volumen des Lösungsmittels aufgenommene Gasvolumen (reduziert auf 0° und 760 *mm* Druck), wenn der Teildruck des Gases 760 *mm* beträgt. Dieser Absorptionskoeffizient ist für eine Anzahl von Gasen und Wasser in der folgenden Tabelle gegeben, u. zw. für 0°, 20°, 50° und 100°.

Absorptionskoeffizient einiger Gase im Wasser.

	0°	20°	50°	100°
Luft	0,029	0,019	0,013	0,011
Stickstoff	0,024	0,016	0,011	0,010
Sauerstoff	0,049	0,031	0,021	0,017
Wasserstoff	0,021	0,018	0,016	0,016
Chlor	4,61	2,30	1,23	0,00
Bromdampf	60,5	21,3	6,5	–
Radiumemanation	0,51	0,24	0,12	–
Ammoniak	1305	715,4	–	–
Stickoxyd	0,074	0,047	0,032	0,026
Stickoxydul	–	0,63	–	–
Kohlenoxyd	0,035	0,023	0,016	0,014
Kohlendioxyd	1,71	0,88	0,44	–
Schwefeldioxyd	79,8	39,4	–	–
Methan	0,056	0,033	0,021	0,017
Äthan	0,099	0,047	0,025	0,017
Äthylen	0,23	0,12	–	–
Acetylen	1,73	1,03	–	–
Schwefelwasserstoff	4,67	2,58	1,39	0,80
Chlorwasserstoff	507	442	362	–

Zusatz von Salzen vermindert meist die Löslichkeit von Gasen im Wasser. Umgekehrt wird durch einen solchen Zusatz die Löslichkeit vermehrt, wenn das Gas durch ihn chemisch gebunden wird, z. B. Kohlensäure durch Natriumcarbonat unter Bicarbonatbildung. Wie verwickelt aber auch in andern Fällen, wo solche chemische Wirkung ausgeschlossen erscheint, die Sachlage sein kann, möge folgende kleine Tabelle zeigen:

Absorptionskoeffizient von Kohlendioxyd in wässerigen Lösungen bei 25°.

	Konzentration (Grammäquivalente in 1 *l*)				
	0	0,5	1	2	3
KCl	0,76	0,70	0,64	–	–
H_2SO_4	–	0,73	0,71	0,67	0,64
HNO_3	–	0,77	0,78	0,80	–
HCl	–	0,74	0,73	0,72	–

Durch Chlorkalium wird also die Löslichkeit der Kohlensäure vermindert, u. zw. umsomehr, je stärker der Salzgehalt der Lösung ist. Ähnlich, aber schwächer. wirkt Schwefelsäure, während umgekehrt in wässeriger Salpetersäure das Gas löslicher ist als in reinem Wasser, u. zw. umso löslicher, je konzentrierter die Säure ist. In Salzsäure löst sich etwas weniger CO_2 als in Wasser; der Gehalt der Salzsäure scheint den Absorptionskoeffizienten kaum zu beeinflussen.

Übersättigte Gaslösungen, die mehr Gas enthalten, als den herrschenden Bedingungen von Druck und Temperatur entspricht, lassen sich leicht herstellen, da eine bei tieferer Temperatur oder höherem Drucke gesättigte Lösung beim Erwärmen oder unter geringerem Drucke ihren nunmehr vorhandenen Überschuß an gelöstem Gase nur zum Teile rasch, großenteils aber nur langsam an ihrer Oberfläche abgibt. Bringt man einen Glasstab, einen Draht oder einen andern Körper aus der Luft in eine solche übersättigte Lösung, so entwickeln sich an ihm Gasblasen, indem die dem eingeführten Körper anhaftende Luftschicht die Bildung der Gasblasen erleichtert. Besonders wirksam sind rauhe, mit Staub und mit Fett (wenn auch in unsichtbar dünner Schicht) bedeckte Körper; mit dem Verschwinden der anhaftenden Luft werden sie unwirksam. Erschüttert man eine übersättigte Gaslösung, so entweichen stürmisch große Mengen von Gas.

Völlig austreiben kann man absorbierte Gase, indem man die Lösung in ein Vakuum bringt oder indem man ein fremdes Gas genügend lange Zeit durch die Lösung leitet oder indem man die Lösung kocht, wobei die sich entwickelnden Dampfblasen das Gas mitnehmen, so weit es nicht schon beim Erhitzen entwichen ist. Flüssigkeiten völlig zu entgasen und dann gasfrei zu halten, ist gar nicht so einfach, da sie begierig Gas wieder aufnehmen, wo sie nur Gelegenheit dazu finden.

2. Absorption von Gasen durch feste Körper.

Feste Körper ohne merkliche Poren absorbieren im allgemeinen keine in Betracht kommenden Gasmengen. In manchen Fällen ist aber das Absorptionsvermögen recht merklich, z. B. von Kautschuk für Kohlensäure; deshalb sind Kautschukschläuche für Kohlensäure durchlässig, indem das auf der einen Seite aufgenommene Gas auf der andern Seite der Wandung wieder abgegeben wird. Bei sehr hohen Temperaturen sind die meisten Stoffe nicht mehr völlig gasdicht, zumal gegen den leicht diffundierenden Wasserstoff.

Durch 1 *mm* dickes Eisen- oder Nickelblech wandert Wasserstoff nach den Messungen von SIEVERTS schon bei 450° merklich hindurch; Kupfer läßt von 640° an meßbare Wasserstoffmengen diffundieren, Palladium schon bei 140°. Mit steigender Temperatur nimmt die Diffusionsgeschwindigkeit zu; bei hohen Temperaturen dringt der Wasserstoff in Metalle, namentlich in Palladium und Nickel, so schnell wie in ein Vakuum ein.

Für einige Gase und eine Reihe von Metallen hat SIEVERTS (*Ztschr. Elektrochem.* **16**, 708 [1910]) die Löslichkeit in einem großen Temperaturbereiche gemessen. Die hauptsächlichen Ergebnisse hat er in der in Abb. 67 dargestellten Kurventafel übersichtlich wiedergegeben.

Auf der wagrechten Achse sind die Temperaturen, auf der senkrechten Achse die *mg* gelösten Gases aufgetragen, u. zw. beim Wasserstoff bezogen auf 100 *g* Metall, bei SO_2 bezogen auf 0,5 *g* Kupfer, bei Sauerstoff bezogen auf 1 *g* Silber.

In den meisten Fällen nimmt die Löslichkeit der Gase in den Metallen mit der Temperatur fast geradlinig zu. Beim *Schmelzp.* ändert sich die Löslichkeit sprungweise, u. zw. nehmen die flüssigen Metalle beim *Schmelzp.* mehr Gas auf als die festen Metalle. Am größten ist dieser Unterschied bei Kupfer und Schwefeldioxyd, wo die Löslichkeit von Null hoch emporschnellt, am kleinsten bei Kupfer und Wasserstoff. Abweichend verhalten sich Silber gegen Sauerstoff und Palladium gegen Wasserstoff. Im flüssigen Silber löst sich mit steigender Temperatur weniger Sauerstoff. Bei Palladium fällt die Löslichkeitskurve des Wasserstoffes von 100 bis etwa 200° ganz steil ab, nähert sich dann der Abszissenachse und verläuft von 650° bis zum *Schmelzp.* 1540° fast wagrecht, dann stürzt sie ab, denn das flüssige Palladium absorbiert weniger Wasserstoff.

Was den Einfluß des Gasdruckes auf die Löslichkeit in Metallen anbelangt, so fand SIEVERTS, als er den Druck zwischen $1^1/_2$ *Atm.* und wenigen Millimetern Quecksilber änderte, die absorbierte Gasmenge sehr nahe der Quadratwurzel aus dem Drucke proportional; diese Beziehung galt auch für die Löslichkeit von Schwefeldioxyd in flüssigem Kupfer.

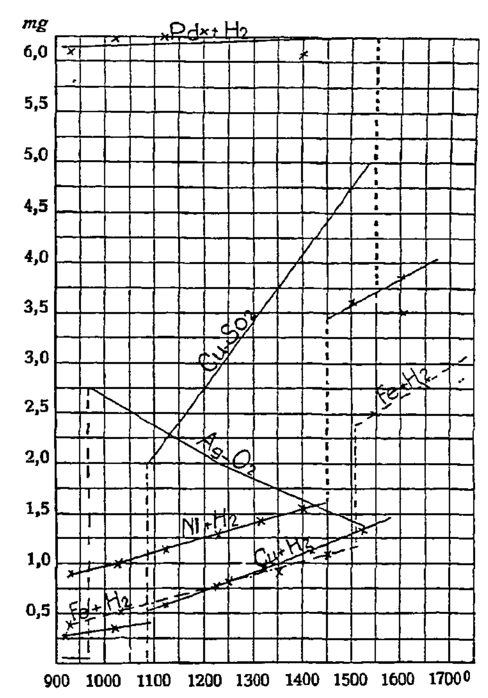


Abb. 67. Absorption von Gasen in Metallen.

In Fällen, wo das Gas von der festen Substanz chemisch gebunden wird, z. B. Kohlendioxyd von Kalk oder Wasserdampf von Chlorcalcium, gilt die vom „Massenwirkungsgesetz" geforderte Beziehung, daß der gebildeten Verbindung bei jeder bestimmten Temperatur ein bestimmter Zersetzungsdruck zukommt. Je kleiner dieser Druck ist, umso besser wirkt das betreffende Absorptionsmittel. Z. B. ist für gute Trockenmittel wie Chlorcalcium, *konz.* Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd die Wasserdampftension bei Zimmertemperatur außerordentlich klein.

Lösungen dagegen besitzen nicht einen solchen, nur von der Temperatur abhängigen Dampfdruck, sondern ihre Dampfspannung nimmt mit sinkendem Gehalt an gelöster Substanz stetig ab. Allerdings stellt sich bei Druckänderung das neue Gleichgewicht oft so langsam ein, daß ein wegen der trägen Diffusion vorübergehend konstant erscheinender Druckwert leicht eine chemische Verbindung vortäuschen kann.

Die Geschwindigkeit, mit welcher ein Gas absorbiert wird, hängt unter sonst gleichen Umständen vor allem von der Oberfläche der absorbierenden Substanz ab. Je größer die Gesamtoberfläche, je feiner verteilt die Substanz ist, umso schneller und vollständiger wird das Gas aufgenommen. *K. Arndt.*

Absorptionsapparate, s. Kondensationsapparate.

Absorptionskohle, s. Kohlenstoff.

Abwasser. Man versteht darunter flüssige Abgänge aus Wohnhäusern, Stallungen, Fabriken und sonstigen Betriebsstätten, soweit sie direkt oder indirekt als Ergebnis menschlicher Tätigkeit mit gewissen Stoffen versetzt sind, durch welche sie den Charakter eines natürlichen Wassers verloren haben. Soweit das, wie bei Wassern, die zur Kraftleistung, zum Kühlen, zum Bewässern u. a. m. benutzt werden, nicht der Fall ist, spricht man nicht von Abwasser. Man kann nach ihrem Ursprunge 4 Gruppen von Abwassern unterscheiden, nämlich:

1. Städtische Abwasser im weitesten Sinne, zu welchen auch die Abwasser aus einzelnen Häusern und Anstalten (Krankenhäusern u. s. w.) zu zählen sind,
2. Abwasser aus Fabriken (chemische und landwirtschaftliche Industrien),
3. Abwasser der häuslichen Gewerbe und der mechanischen Industrien,
4. Abwasser der Montanindustrie.

Nach ihren Eigenschaften lassen sich die Abwasser nicht unter diese Gruppeneinteilung bringen. Es entfallen z. B. aus Fabriken und häuslichen Gewerben Abwasser, welche nach ihren chemischen und physikalischen, teilweise auch nach ihren bakteriologischen Eigenschaften große Ähnlichkeit mit städtischen Abwassern haben, während andererseits verschiedene Sorten von Fabrikabwassern in ihren Eigenschaften derart voneinander abweichen, daß sie geradezu nichts miteinander gemein haben. Dazu kommt, daß die an erster Stelle genannte Gruppe, die städtischen Abwasser, recht oft Abwasser der zweiten und dritten, vereinzelt auch solche der vierten Gruppe beigemengt enthält. Aus Zweckmäßigkeitsgründen teilt man deshalb die Abwasser besser ein in solche, welche ihren Charakter als Abwasser lediglich ihrem Gehalt an organischen, mehr oder weniger fäulnisfähigen Stoffen verdanken, und in solche, welche gekennzeichnet werden durch einen gewissen Gehalt an anorganischen Stoffen (Salzen, Säuren, Basen). Die erste Gruppe ist insbesondere mit Rücksicht auf den Grad ihrer Schädlichkeit wieder zu teilen in Abwasser, die nach ihrem Ursprunge als infektionsverdächtig, d. h. als Träger pathogener Keime angesehen werden können, und in solche, bei denen man normalerweise mit der Anwesenheit solcher Keime nicht zu rechnen braucht. In diesem Sinne sollen die Abwasser nachfolgend getrennt behandelt werden. Es können hier allerdings nur die allerwichtigsten Angaben, soweit sie zum Verständnis unbedingt erforderlich sind, Platz finden. Nach Möglichkeit wird dafür auf die Literatur verwiesen werden. Wir verfügen im übrigen seit 1909 in der Fachzeitschrift *Wasser u. Abwasser* über ein ausgezeichnetes referierendes Organ, aus welchem die Literatur über Abwasser aus den letzten 17 Jahren in seltener Vollständigkeit zu ersehen ist. Bei vielen Abwassern aus Fabrikbetrieben muß davor gewarnt werden, auf die in der Literatur von einem Buche in das andere durchgeschleppten Analysen aus früheren Jahren irgendwelche Rücksicht zu nehmen. Die Fabrikationsmethoden ändern sich und mit ihnen auch die Abwasser nach Art und Zusammensetzung.

Infektionsverdächtige Abwasser mit fäulnisfähigen organischen Stoffen.

Städtische Abwasser.

Sie bilden die wichtigste Gruppe der infektionsverdächtigen Abwasser. Zwar weichen sie je nach der Art ihrer Entstehung und den gleich noch zu besprechenden Faktoren, die an ihrer Bildung beteiligt sind, in ihrer Zusammensetzung ganz außerordentlich voneinander ab, sie besitzen aber unter allen Umständen stets zwei sie kennzeichnende Eigenschaften, denen gegenüber alle sonstigen Unterschiede, die sie in den verschiedenen Städten oder in derselben Stadt zu verschiedenen Jahreszeiten oder Tagesstunden aufweisen, stark zurücktreten. Es sind das der nie fehlende Gehalt an fäulnisfähigen organischen Stoffen und die Möglichkeit, ja Wahrscheinlichkeit eines gewissen Gehaltes an pathogenen Keimen. Bei vollständig durchgeführter Kanalisation nach dem Schwemmsystem setzen sich die Abwasser in der Hauptsache zusammen aus:

1. den menschlichen Fäkalien und sonstigen Abgängen der Wasserklosetts und Bedürfnisanstalten, 2. den Haus- und Küchenwassern, 3. den Fabrik-, Gewerbe- und Badewassern, 4. dem Regen- und Straßenwasser. Eine allerdings verhältnismäßig geringe Zahl von Städten ist nach einem der sog. Trennsysteme kanalisiert, bei welchen nur die unter 1, 2 und 3 oder auch die unter 2, 3 und 4 aufgezählten Abfallwasser gemeinsam abgeleitet werden. Handelt es sich dabei um die unter

1—3 aufgezählten Abfallwasser, so leitet man die Regenwasser entweder in besonderen Kanälen ab oder man läßt sie oberirdisch ablaufen. Vereinzelt hat man auch ganze Ortschaften und Städte (z. B. Amsterdam) nur für die Ableitung der menschlichen Fäkalien kanalisiert. Die Fortbewegung der dann nicht immer dünnflüssigen Massen erfolgt entweder mittels Saugkraft (LIENURS Doppelröhrensystem) oder durch Druckluft. Von dieser Art der Kanalisation ist man aber in den letzten Jahren wieder ganz abgekommen, so daß man nur zu unterscheiden hat zwischen Trenn- und Schwemmsystem. Qualitativ ist zwischen den bei diesen Systemen abfallenden Abwassern kein Unterschied zu machen, da für sie alle die beiden obenerwähnten kennzeichnenden Gesichtspunkte zutreffen. Sie unterscheiden sich nur quantitativ in oft allerdings sehr beträchtlichem Grade voneinander.

Den wichtigsten Bestandteil der in schwemmkanalisierten Städten abfallenden Abwasser bilden die Fäkalien. Menge und Zusammensetzung derselben sind je nach der Lebensweise der Bewohner großen Schwankungen unterworfen. Immerhin lassen sich für Städte mit gemischter Bevölkerung annähernd zutreffende Mittelwerte dafür aufstellen[1]. Für deutsche Verhältnisse darf man im Mittel mit 486,5 *kg* Fäkalien, bestehend aus 48,5 *kg* Kot und aus 438 *kg* Harn für Jahr und Person rechnen, in welchen man folgende mittlere Mengen an den für die Beurteilung vornehmlich in Betracht kommenden Stoffen findet:

	Kot %	Harn %	Fäkalien %
Wasser	77,20	95,50	93,70
Trockengehalt	22,80	4,50	6,30
Organische Substanz	19,60	3,30	4,90
Stickstoff	1,30	0,80	0,85
Mineralstoffe	3,20	1,20	1,40
Phosphorsäure	1,16	0,16	0,26
Kali	0,40	0,19	0,21
Kalk	0,62	0,02	0,08
Chlor	0,04	0,50	0,40

Die Menge der tierischen Exkremente, welche in schwemmkanalisierten Städten mit abgeleitet werden, ist gegenüber den menschlichen so gering, daß sie vernachlässigt werden kann.

Die Haus- und Küchenabwasser können ihrer Zusammensetzung nach durch folgende, auf Veranlassung von C. WEIGELT[2] gesammelte und untersuchte Proben gekennzeichnet werden:

	Unlösliches (*g* pro *l*)		Gelöste Stoffe (*g* pro *l*)				
	Gesamtmenge	Organische Stoffe	Gesamtmenge	Organische Stoffe	Stickstoff	Phosphorsäure	Fett
Küchenwasser	2,258	1,973	5,964	3,477	0,112	0,048	0,927
Wasch- und Spülwasser von Hauswäsche	2,242	1,977	4,379	2,993	0,071	0,004	0,743
Aufwischwasser von Schlafzimmern	0,318	0,195	0,855	0,272	0,011	0,002	—
Waschwasser aus Schlafzimmern	0,220	0,193	0,541	0,296	0,010	0,001	0,146

Nicht nur die Beschaffenheit, sondern auch die Menge der Haus- und Küchenabwasser ist ebenso wie diejenige der Straßenwasser großen Schwankungen unter-

[1] Näheres darüber sowie über die nachfolgenden Zahlen vgl. J. H. VOGEL, Die Verwertung der städtischen Abfallstoffe. Berlin 1896, S. 7—18.

[2] Vorschriften über die Entnahme und Untersuchung von Abwassern und Fischwassern. Berlin 1900.

worfen. Außer durch die Lebensgewohnheiten der Bevölkerung werden dieselben zumeist bedingt durch die Art der Entwässerung und der Einrichtung der Häuser. Bequeme Badeeinrichtungen können z. B. die Menge der Hausabwasser um ein bedeutendes vermehren. Je größer die Stadt und namentlich je größer die Bevölkerungsdichte ist, umso größer wird, auf den Kopf der Bevölkerung gerechnet, der Wasserverbrauch sein. Während dieser jetzt fast überall mindestens 100 *l* täglich für den Kopf der Bevölkerung beträgt, steigt er in manchen Städten auf 350 *l* und mehr. Immerhin beträgt die gesamte aus den Häusern kommende Abwassermenge sogar in den Stunden größten Verbrauchs nicht mehr als etwa 2—3% der bei vollständiger Schwemmkanalisation im Jahresmittel in die Kanäle aufzunehmenden Regenwassermengen. Daraus folgt, daß an und für sich die Querschnittsgröße der Kanäle durch die aus den Häusern kommende Abwassermenge kaum beeinflußt wird, sondern daß hierfür ausschließlich die Regenwassermenge maßgebend ist. Wenn diese Tatsache allerdings, wie dies nicht selten geschieht, zu der Schlußfolgerung benutzt wird, daß es auf die Baukosten der für die Ableitung des Regenwassers erbauten und genügend weit bemessenen Kanäle ohne jeden Einfluß sei, ob dieselben die innerhalb des Hauses abfallenden Abwasser mit aufnehmen oder nicht, so muß dem widersprochen werden. Die Miteinleitung der letzteren bedingt eine so große Rücksichtnahme auf die Ableitung des Kanalinhalts, daß dadurch die Kosten der Kanalisation im höchsten Grade beeinflußt werden können. Kanäle, welche nur für die Ableitung des Regenwassers bestimmt sind, können billig in der Weise gebaut werden, daß statt eines zusammenhängenden Kanalnetzes eine möglichst große Anzahl von selbständigen, teilweise sehr flach eingebetteten Kanälen auf dem kürzesten Wege auch schon im Innern der Stadt einem Wasserlaufe zugeführt werden. Dies wird selbst dann erlaubt sein, wenn letzterer an denkbar größter Wasserarmut leidet, vorausgesetzt, daß sein Bett groß genug ist, die gesamten Regenwassermengen aufzunehmen. So sehr man die Ansicht, daß die Haus- und Küchenabwasser mit dem gleichen Recht als Träger von Krankheitskeimen angesehen werden müssen wie die menschlichen Fäkalien, als zutreffend anerkennt, so wenig wird man die von eifrigen Freunden des Schwemmsystems verschiedentlich ausgesprochene Ansicht billigen können, daß die Straßenwasser häufig „unreiner" als die Brauchwasser und daher ebenso bedenklich seien. Daran können auch zahlreiche Analysen, welche zeigen, daß manche Straßenwasser einen größeren Gehalt an anorganischer Substanz und mehr Bakterien enthalten, als gelegentlich in Brauchwassern gefunden werden, nichts ändern. Die Frage, ob die Abwasser einer Stadt nach mehr oder weniger gründlicher Reinigung in einen Fluß geleitet werden dürfen oder nicht, wird in vielen Fällen davon abhängen, ob sie Krankheitskeime in solcher Menge enthalten oder enthalten können, daß durch ihre Einleitung in den Fluß die Gefahr der Übertragung auf Menschen naheliegt. Während dies bei den Fäkalien sowie bei Haus- und Küchenabwassern anerkanntermaßen von Zeit zu Zeit tatsächlich zutrifft und jeden Augenblick zutreffen kann, hat man dies bei den Straßenwassern kaum zu befürchten. Selbst zugegeben, daß z. B. durch den Lungenauswurf eines Schwindsüchtigen oder auf andere Weise gelegentlich Tuberkelbacillen oder vereinzelte andere Krankheitskeime auf die Straße und damit in die Straßenwasser gelangen, so dürfte damit noch nicht ihre Gemeinschädlichkeit bewiesen sein. Die Natur lehrt uns nämlich, daß überall im Kampfe ums Dasein der Schwächere dem Stärkeren unterliegt. In gleicher Weise werden auch vereinzelte Krankheitskeime den Milliarden Mikroorganismen anderer Art, welche sie im Straßenschmutz und später im Flußlaufe antreffen, in der Regel bald erlegen sein (S. 79). Wenn aber das Straßenwasser als Träger von Krankheitskeimen nicht betrachtet werden kann, welcher Grund liegt dann vor, dasselbe unter geeigneten Voraussetzungen nicht auf dem kürzesten und billigsten Wege dem nächsten Flußlaufe zuzuführen, anstatt es unter Aufwand von Millionen für Bau und Instand-

haltung von Kanälen mit riesenhafter Weite nach einem einzigen Punkte außerhalb der Stadt zu leiten? Etwa der Umstand, daß das Straßenwasser sich dem Auge oft als eine dunkelgefärbte Brühe darbietet oder weil die chemische und bakteriologische Untersuchung eine gewisse Menge „organischer Substanz" und recht viele Bakterien ergeben hat? Doch wohl sicherlich nicht aus diesen Gründen! Wenn man den im Flußwasser vorhandenen ungezählten Bakterien noch einige neue Millionen mit dem Straßenwasser zuführt, so ist dies ebenso unbedenklich, als wenn die im Flußwasser vorhandene „organische Substanz" noch durch diejenige des Straßenschlamms vermehrt wird, oder wenn durch letzteren noch etwas Erde und Sand zu dem an den Ufern oder auf dem Grunde des Flusses schon ruhenden hinzugespült wird. Ganz anders liegt die Sache bei den innerhalb der Häuser entstehenden Abwassern. Durch Krankheiten in einzelnen Häusern oder in der ganzen Stadt können die Brauchwasser, zumal bei mangelhaft durchgeführter Desinfektion am Krankenbett, derartig mit Ansteckungskeimen überladen sein, daß ihre Einleitung in ein öffentliches Gewässer in der Tat gefährlich werden kann.

Über Menge und Art von Fabrikabwassern in Städten wird sich stets nur von Fall zu Fall ein Urteil abgeben lassen. Sie wechseln je nach Art und Anzahl der Fabriken. Abwasser aus chemischen Fabriken enthalten häufig schädliche Säuren und mineralische Gifte. In anderen Fabrikabwassern sind häufig beträchtliche Mengen freien Chlors enthalten, wieder andere sind reich an stickstoffhaltigen oder anderen organischen Stoffen. In der Regel vermögen die Fabrikabwasser den Charakter der städtischen Abwasser nicht zu ändern. Nur in ausgesprochenen Industriegegenden wird man auf sie Rücksicht zu nehmen haben, auch wird mit Ausnahme ganz seltener Fälle vom technischen Standpunkte gegen ihre Einleitung in das Kanalnetz nichts einzuwenden sein, sofern vorgeschrieben wird, daß ihr Gehalt an ungelösten Stoffen 0,4 *g* in 1 *l* nicht übersteigt, daß sie keinerlei Bestandteile (z. B. freie Mineralsäuren) enthalten, welche auf die Kanalwandungen schädlich einwirken können, und daß ihre Ableitung möglichst gleichmäßig über die 24^h des Tages verteilt wird. Grundsätzlich auszuschließen sind nur solche Fabrikabwasser, welche ausfällend auf die städtischen Abwasser einwirken können, wie das z. B. die Abwasser mit nennenswerten Mengen von Metallsalzen, ferner solche aus Sodafabriken infolge ihres Gehaltes an Chlorcalcium und aus Chlorkaliumfabriken infolge ihres Gehaltes an Chlormagnesium tun (S. 61, 62, 81). Die Badewasser können gelegentlich, wie in Wiesbaden, den Gehalt an Chlornatrium in den Abwassern erhöhen.

Im allgemeinen sind die Abwasser in Städten mit voller Schwemmkanalisation etwas verdünnter als diejenigen, welche bei Benutzung eines Trennsystems abfallen. Immerhin sind die Unterschiede nicht so groß, wie man früher vielfach annahm. Dagegen sind die Tagesschwankungen in derselben Stadt durchweg recht bedeutend. Bei Berliner Abwasser habe ich den Grad dieser Schwankungen durch Ermittlung des Gehaltes an Gesamtstickstoff zu ermitteln gesucht. Ich fand, daß gegen Mittag durch die in der Frühe entleerten menschlichen Fäkalien die Stickstoffmenge zunimmt, während sie nachmittags infolge des Zuflusses größerer Mengen von Haus- und Küchenwassern wieder geringer wird. Im Durchschnitt fand ich in 1 *l*:

8–9 Uhr vormittags	. . . . .	63 *mg* Gesamtstickstoff
10–11 „ „	. . . . . .	168 „ „
3 „ nachmittags	. . . .	74 „ „

Alle diese Angaben über die Schwankungen in der Art, Menge und Zusammensetzung der städtischen Abwasser zeigen, daß es nicht möglich ist, irgendwelche Mittelzahlen über ihre Zusammensetzung zu geben. Man wird vielmehr unter Berücksichtigung der vorstehend gegebenen Gesichtspunkte für den Einzelfall stets Untersuchungen des betreffenden Abwassers vornehmen müssen. Lediglich,

um einen ungefähren Anhaltspunkt zu geben, seien hier bezüglich der wichtigsten Stoffe folgende Angaben gemacht.

Die Menge der ungelösten Stoffe schwankt zwischen 0,08 und 1,5 *g* in 1 *l*. Im Durchschnitt darf man mit 0,4—0,7 *g* rechnen, von denen etwa 55—75% organischer Art sind. Nach FRÜHLING sollen im Durchschnitt auf 1 Einwohner jährlich 28,6 *kg* ungelöste Rückstände entfallen, von denen 17 *kg* organischer Art sind, darunter 2,5—3 *kg* Fett. Von anderer Seite werden wesentlich größere Fettmengen angegeben. SCHREIBER fand z. B. in trockenem Schlamm aus Berliner Abwasser 13,8% Fett. Er berechnet auf Kopf und Jahr 6,77 *kg* Fett im Abwasser (S. 77).

Die Schwankungen an gelösten Stoffen im städtischen Abwasser werden durch folgende Zusammenstellung gekennzeichnet:

Die Gesamtmenge der gelösten Stoffe schwankt zwischen 0,3 und 2,0 *g* und mehr in 1 *l*, von denen etwa 30—45% organischer Art (Glühverlust) sind.

Es schwankt der Gehalt an	Stickstoff . . .	zwischen	0,04	und	0,30 *g*	in	1 *l*
	Phosphorsäure .	„	0,01	„	0,07 „	„	1 „
	Kali	„	0,03	„	0,20 „	„	1 „
	Chlor	„	0,07	„	0 80 „	„	1 „
	Kalk	„	0,05	„	0,50 „	„	1 „
	Magnesia	„	0,02	„	0,06 „	„	1 „
	Schwefelsäure . .	„	0,04	„	0,30 „	„	1 „

Die Menge der drei letzten Stoffe wird wesentlich bedingt durch den Gehalt des Verdünnungswassers daran. Zur Oxydation von je 1 *l* des nach Möglichkeit von den ungelösten Stoffen befreiten Abwassers braucht man zwischen 50 und 500 *mg* Kaliumpermanganat.

Selbstredend wird man in extremen Fällen Weite finden können, welche nach oben oder unten von den angegebenen noch abweichen.

Abwasser von Schlachthöfen.

In Schlachthöfen, welche über reichliche Mengen Frischwasser verfügen, pflegt man den größten Teil aller Abfälle fortzuspülen. Auf diesem Wege entsteht ein Abwasser, das sich insofern in der Qualität kaum von städtischen Abwassern unterscheidet, als es ebenfalls gekennzeichnet wird durch einen nie fehlenden Gehalt an organischen fäulnisfähigen Stoffen und durch seine Infektionsverdächtigkeit. Es setzt sich in der Hauptsache zusammen aus Blut und dem Inhalt von Magen, Darm und Blase. Dazu kommen dann noch die verschiedenartigsten mehr oder weniger festen Abfälle von den Tierkörpern, kleine Stücke von Fleisch, Fett und Knochen, soweit sie der Verwertung entgehen, ferner Wollschmutz, Spülwasser u. a. m. Die Konzentration richtet sich natürlich nach dem Wasserverbrauch, der erheblich größeren Schwankungen ausgesetzt ist als z. B. derjenige bei Benutzung von Wasserklosetts. Zur Kennzeichnung der großen Schwankungen in der Konzentration sei hier angegeben, daß nach Analysen von KÖNIG[1] bzw. K. B. LEHMANN[2] die Menge der ungelösten Stoffe zwischen 1,0 und 6,5 *g* in 1 *l* schwankt. Die ungelösten Stoffe pflegen mehr organische Substanz zu enthalten als diejenigen in den städtischen Abwassern. Man kann rechnen, daß 75—85% derselben aus organischer Substanz bestehen. Die Menge der gelösten Stoffe ist ebenfalls durchweg erheblich höher als in den städtischen Abwassern. Sie schwankt zwischen 1,5 und 3,5 *g* in 1 *l*, von denen etwa 50—60% organischer Art sind (Glühverlust).

Es schwankt der Gehalt an	Stickstoff	zwischen	0,05	und	0,50 *g*	in	1 *l*
	Phosphorsäure .	„	0,03	„	0,20 „	„	1 „
	Kali	„	0,10	„	0,20 „	„	1 „
	Chlor	„	0,07	„	0,20 „	„	1 „

[1] Die Verunreinigung der Gewässer, Berlin 1899, 2. Aufl., Bd. II, S. 183.
[2] Die Verunreinigung der Saale bei und in der Stadt Hof. Hof 1895, S. 162.

Zur Oxydation von je 1 *l* des nach Möglichkeit von den ungelösten Stoffen befreiten Abwassers gebrauchte ich bei einer Reihe von Untersuchungen zwischen 200 und 2400 *mg* Kaliumpermanganat.

Abwasser aus Anstalten zur Vernichtung von Tierkadavern.

Die Abwasser, welche sich in den alten Abdeckereien ergeben, sind im wesentlichen in der Qualität denjenigen in Schlachthöfen gleich, nur sind sie in der Regel erheblich konzentrierter, weil diese Abdeckereien meist außerhalb der Städte liegen und keinen Anschluß an Wasserleitung und Kanalisation haben. Dafür ist ihre Menge aber auch nur gering. In den modernen Anstalten zur Vernichtung von Tierkadavern (s. Düngemittel, künstliche) ergeben sich dagegen größere Abwassermengen, die zwar auch gekennzeichnet werden durch ihren Gehalt an organischen fäulnisfähigen Stoffen, die aber bei wirklich rationellem Betriebe und sorgsamem Arbeiten nicht mehr ohne weiteres als infektionsverdächtig angesehen werden können. Wenn ihre Besprechung trotzdem an dieser Stelle erfolgt, so geschieht es, weil in einer Reihe von Betrieben jene Voraussetzungen nicht im vollen Umfange gegeben sind. Man wird deshalb stets von Fall zu Fall auf Grund sorgsamer Ermittlungen an Ort und Stelle festzustellen haben, ob und in welchem Umfange diese Abwasser als infektionsverdächtig anzusehen sind. Das gilt besonders auch für die Spülwasser mancher Geräte und derjenigen Räume, in welchen die Kadaver aufbewahrt oder durch die sie vor der Verarbeitung befördert werden. Infektionsverdächtig werden diese Spülwasser stets dann sein, wenn die Kadaver erst nach voraufgegangener Zerlegung in die thermischen Apparate eingebracht werden können oder wenn vor der Verarbeitung eine Enthäutung erfolgt. Außer diesen Spülwassern ergeben sich bei der Verarbeitung nur sterile Flüssigkeiten. Es sind das die Leimbrühen, der kondensierte Wasserdampf aus den Tierkörpern, die Leimkondenswasser und Fett. Letzteres und die Leimbrühen werden meist vollständig verwertet. Wo die Leimbrühen nicht mit dem Tierkörpermehl als Futtermittel oder zu Leim oder auch zu Dünger verarbeitet werden, erhöhen sie den Gehalt des Abwassers an leicht fäulnisfähigen organischen Stoffen in sehr hohem Grade. Das kondensierte Wasser aus den Kadavern und die beim Eindicken des Leims entstehenden Kondenswasser riechen widerlich. Sie enthalten erhebliche Mengen flüchtiger, leicht fäulnisfähiger organischer Stoffe. Das Leimkondenswasser enthält meist auch erhebliche Mengen ungelöster Stoffe, die infolge unvermeidlichen Schäumens mitgerissen werden. Der starke und widerliche Geruch dieser Kondensate hat schon wiederholt dort zu erheblichen Geruchsbelästigungen geführt, wo man glaubte, diese Abwasser ohne weiteres dem städtischen Kanalnetz zuleiten zu können. Nach Thiesing[1] sei hier über die Beschaffenheit eines Abwassers (Endablaufs) aus der Kadaververnichtungsanstalt in Kiel angegeben, daß es von braunschwarzer Farbe, stark trübe und von widerlichem Geruch war. Es enthielt in 1 *l* 0,448 *g* ungelöste Stoffe, von denen 0,444 *g* organischer Art (verbrennlich) waren. In 1 *l* des filtrierten Abwassers wurden 15,397 *g* gelöste Stoffe gefunden, davon 14,499 *g* organischer Art. Der Gehalt an Stickstoff in 1 *l* betrug nicht weniger als rund 2,1 *g* in organischer Form und 0,06 *g* als Ammoniak.

Abwasser aus Gerbereien (Lederfabriken).

Beim Gerben der Häute (s. Gerberei) entstehen sowohl während der Vorbereitung der Häute als auch beim eigentlichen Gerbevorgang Abwasser mit teilweise sehr hohem Gehalt an organischen fäulnisfähigen Stoffen, von welchen insbesondere die

[1] Apparate und Transportwagen zur Verwertung und Beseitigung von Tierkadavern und Schlachthauskonfiskaten. Berlin 1908, S. 78.

Wasch- bzw. Einweichwasser im hohen Grade infektionsverdächtig sind. Tatsächlich hat man auf sie auch schon die Übertragung von Milzbrand zurückführen können. Nachdem die frischen Häute gewässert oder die getrockneten geweicht sind, wobei leicht fäulnisfähige Stoffe an das Wasser übergehen, entstehen weiter die Kalk- (Aescher-) Wasser beim Enthaaren, die Beizwasser beim Entkalken und Schwellen der Häute und schließlich die eigentlichen Gerbbrühen (Lohbrühen). Letztere sind je nach dem Gerbverfahren außerordentlich verschieden zusammengesetzt, während die drei erstgenannten Abwasserarten in allen Betrieben in nahezu gleicher Beschaffenheit abfallen und sich nur in der Konzentration mehr oder weniger unterscheiden. Wo in Gerbereien auch Lederfärberei betrieben wird, kommen noch verbrauchte Beizen und Farbbrühen hinzu. Von der Anwendung des früher vielfach benutzten Schwefelarsens ist man mehr und mehr abgekommen. Selbst die heute noch Arsenkipse genannten Häute aus Indien werden in der Regel nicht mehr arseniert. Die früher wiederholt beobachteten Arsenvergiftungen der Haustiere, des Wassergeflügels und der Fische als Folgeerscheinung der Ableitung von Gerbereiabwassern sind jetzt also nicht mehr im gleichen Maße zu befürchten. Je darnach, ob Lohgerberei oder Mineralgerbung betrieben wird, sind natürlich die Gerbbrühen sehr verschieden zusammengesetzt. In der Regel reagieren sie sauer im Gegensatz zu den meist stark alkalischen Aescherwassern. Für die sich daraus ergebende Lehre, durch richtige Zusammenleitung dieser beiden Abwasserarten für eine gegenseitige Abstumpfung zu sorgen, findet man in der Praxis vielfach überhaupt kein Verständnis. Enthält das Abwasser Schwefelnatrium vom Enthaaren der Häute, so darf es dann nicht ohne weiteres dem städtischen Kanalnetz zugeführt werden, wenn es darin mit sauer reagierenden Abwassern, zu denen auch solche aus Bierbrauereien gehören, zusammenkommen kann, da dann infolge Bildung von Schwefelwasserstoff geradezu unerträgliche Geruchsbelästigungen entstehen können. Angaben von Zahlen über den Gehalt dieser Abwasser an den wichtigeren Stoffen erscheinen angesichts der außerordentlich großen Schwankungen unangebracht. Es sei betont, daß sie so ziemlich das konzentrierteste Abwasser ihrer Art vorstellen. Ich habe bis zu 4000 *mg* Kaliumpermanganat zur Oxydation von 1 *l* Gerbereiabwasser verbraucht, nachdem ich vorher die mehr als 10 *g* betragenden ungelösten Stoffe durch Sedimentation und Filtration daraus beseitigt hatte[1]. In jedem Einzelfalle ist, außer mit organischen fäulnisfähigen Stoffen und pathogenen Bakterien (Milzbrand), bis zum Nachweis des Gegenteils auch mit der Anwesenheit metallischer Gifte zu rechnen. Bemerkt sei noch, daß beim Verdünnen der Abwasser mit eisenhaltigem Wasser eine tiefschwarze Färbung einzutreten pflegt, bedingt durch Bildung gerbsauren Eisens (Tinte) oder auch durch Ausfällung von Schwefeleisen[2].

Sonstige Abwasser mit fäulnisfähigen organischen Stoffen.

Die in diesem Abschnitte zu besprechenden Abwasser sind bezüglich ihres Gehaltes an fäulnisfähigen Stoffen nicht wesentlich verschieden von den vorstehend erörterten. Sie können deshalb auch in physikalischer, biologischer und chemischer Hinsicht dieselben, weiter unten (S. 90) noch zu erörternden Nachteile bei ihrer Einleitung in Flußläufe hervorrufen, sie müssen aber doch wegen des Fehlens jeglichen Infektionsverdachtes milder beurteilt werden als jene, ein Umstand, auf den sowohl in der Abwasserliteratur wie ganz besonders auch in der Praxis durchaus nicht mit der gebührenden Betonung hingewiesen zu werden pflegt.

[1] Zahlreiche Analysen finden sich in KÖNIG, a. a. O. S. 192—196; K. B. LEHMANN, a. a. O. S. 156, und SPINDLER, Die Unschädlichmachung der Abwasser in Württemberg, Stuttgart 1890, S. 105.

[2] Vgl. auch A. SCHULZE-FOERSTER, Die Abwasser der Gerbereien und Lederzurichtereien und ihre Reinigung in Kleine Mitteilungen für die Mitglieder des Vereines für Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung 2, Nr. 1/3, Jänner/März, 21 [1926].

Abwasser aus Zuckerfabriken.

Die Abwasser der Zuckerfabriken werden zweckmäßig getrennt aufgefangen und behandelt. Man soll grundsätzlich unterscheiden zwischen Abwasch- und Auswaschwassern und sie auch streng getrennt halten. Erstere sind verhältnismäßig unschädlich, was allerdings nicht besagen soll, daß sie ohne weiteres den Gewässern zugeleitet werden können. Jedenfalls spielen sie aber bei den bekannten Mißständen, welche die Abwasser der Zuckerfabriken in den Gewässern anrichten können, nur eine untergeordnete Rolle. Zu den Abwaschwassern, deren Menge etwa das 8- bis 12fache des Rübengewichtes beträgt, gehören das Schwemmwasser und das Rübenwaschwasser. Sie führen beide meist große Mengen erdiger Bestandteile, etwas Pflanzenfasern, Rübenblätter u. dgl. mit sich und werden in Teiche geleitet, wo sich die erdigen Bestandteile absetzen. Man pflegt sie zusammen als Teichwasser zu bezeichnen. In bezug auf den Grad der Verunreinigung ist diesen Abwassern das sog. Fallwasser gleich zu bewerten. Es ist ein Gemenge, welches entsteht aus kondensierten Brüden des letzten Verdampfkörpers und Vakuums zusammen mit dem Einspritzwasser. Letzteres ist entweder Frischwasser oder abgekühltes Teichwasser. Bei Frostwetter wird dieses Fallwasser, das noch bedeutende Wärmemengen enthält, teilweise mit zum Auftauen gefrorener Rüben benutzt. Dabei nimmt es dieselben erdigen Bestandteile auf wie das Rübenwaschwasser. Als Beispiel für die Zusammensetzung des vereinigten Teich- und Kondenswassers (Fallwasser) sei hier aus der Analyse einer Probe, welche die preußische Versuchs- und Prüfungsanstalt für Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung im Dezember 1909 in der Zuckerfabrik Schafstädt entnahm, folgendes angegeben[1]:

Saure Reaktion, stark trübe, graugelb, widerlich säuerlicher und gleichzeitig fauliger Geruch, starke Reaktion auf Schwefelwasserstoff, Zucker und Milchsäure nachweisbar, 65 *mg* Stickstoff in 1 *l*, davon 34 *mg* als Ammoniak und 31 *mg* in organischer Form, Salpetersäure und salpetrige Säure nicht vorhanden. Zur Oxydation von 1 *l* wurden 940 *mg* Kaliumpermanganat verbraucht. 100 cm^3 Abwasser erforderten zur Neutralisation 4,6 cm^3 $\frac{n}{10}KOH$. Bodensatz vorwiegend tonartige, staubfeine Partikel, in Salzsäure unlöslich, Pflanzenfasern bis 2 *mm* lang, vereinzelt Pflanzenreste, starker buttersäureartiger Geruch.

Im Gegensatz zu diesen Abwassern sind die Auswaschwasser, d. h. diejenigen Wasser, welche mit den abgetöteten und erhitzten Zellen der Rüben in Berührung gekommen sind, außerordentlich stark verunreinigt. Es sind das die Diffusionsabwasser, d. h. das Schnitzelablauf- und das Schnitzelpreßwasser. Ihre Menge beträgt etwa das 1,4—2,0fache des Rübengewichtes. Beide sind gärungsfähig. Sie enthalten große Mengen Zucker (bis zu 1%). Beide sind außerdem reich an Eiweißstoffen. Sie enthalten Salze, insbesondere Kaliumsalze der Buttersäure, Milchsäure und Essigsäure, ferner Asparagin, Glutamin und Pektinstoffe, letztere auch in ungelöster Form. Diese Abwasser können im Vorfluter zu starker Schaumbildung und reichlichem Wachstum lästiger Abwasserpilze (vgl. S. 91) Anlaß geben. Ihre Menge beträgt 1,8—1,9 m^3 auf 1000 *kg* Rüben bei insgesamt etwa 15 m^3 Abwasser, darunter 10 m^3 Kondenswasser. Es sollte mit allen Mitteln verhindert werden, daß diese Diffusionsabwasser fortan noch den Flußläufen zugeleitet werden, da man gelernt hat, sie im Betriebe nutzbringend zu verwerten. Sie besitzen nämlich noch wertvolle Stoffe und Eigenschaften (Zucker, Trockensubstanz und Wärme). Man kam deshalb auf den Gedanken, sie wieder in den Kreislauf des Fabrikbetriebes zurückzunehmen, anstatt sie in den Vorfluter zu entlassen. Von kleinen Anfängen ausgehend und zunächst noch ohne genaue Kenntnis aller dabei zu berücksichtigenden Punkte hat man es im Laufe der Jahre dahingebracht, dieses Ziel zu erreichen. Man kann jetzt gerade diesen Teil der Abwasser mit Vorteil wieder zur Saftgewinnung benutzen. Bereits seit Jahren arbeitet eine Reihe von Fabriken nach diesem Verfahren, von denen es drei verschiedene Abarten gibt. Die Fabriken haben

[1] Bericht über die Arbeiten der staatlichen Kommission zur Prüfung der Reinigungsverfahren von Zuckerfabrikabwassern in der Kampagne 1909/10. Berlin 1910.

davon einerseits durch Vermeidung der Verluste an Trockensubstanz im Gesamtbetrage von etwa 1,5—2%, darunter im Mittel etwa 0,4% Zucker, direkt wirtschaftliche Vorteile, andererseits wird aber — und das ist die Hauptsache — die starke Verschmutzung des Vorfluters vermieden, so daß Klagen über die Folgen solcher Verunreinigungen in Fortfall kommen. Das Verfahren ist von HERZFELD (Berlin) einerseits, von der preußischen Kommission zur Prüfung von Zuckerfabrikabwassern andererseits eingehend in der Praxis geprüft worden. Übereinstimmend sind sie dabei schon in der Vorkriegszeit zu dem Ergebnis gekommen, daß es spruchreif sei[1]. Es war deshalb zu erwarten, daß die Zuckerfabriken binnen verhältnismäßig kurzer Frist alle nach einem dieser Verfahren arbeiten würden. Die Kriegsjahre und die so überaus großen wirtschaftlichen Nöte der Nachkriegszeit ließen diese Hoffnung nicht in Erfüllung gehen. Vor dem Kriege mußte auf direkte Anordnung der Regierung im Interesse der Reinhaltung der Vorfluter bereits eine Reihe von Zuckerfabriken zur Zurücknahme der Diffusions- und Schnitzelpreßwasser übergehen. Speziell in Preußen war darüber unter dem 21. Juni 1910 ein Erlaß aller an der Reinhaltung der Flußläufe interessierten Ministerien erschienen, aus dem hier der sachliche Teil im Wortlaut wiedergegeben sei:

„Die staatliche Kommission zur Prüfung der Reinigungsverfahren von Zuckerfabrikabwassern hat im Laufe der letzten Jahre in einer größeren Zahl von Rohzuckerfabriken verschiedene Verfahren geprüft, die darauf abzielen, durch Zurücknahme der Diffusions- und Schnitzelpreßwasser in den Betrieb oder auf andere Weise die Einleitung dieser Abwasser in den Vorfluter entbehrlich zu machen. Das Ergebnis der bisherigen Untersuchungen läßt sich dahin zusammenfassen, daß mit diesem neuen Verfahren in einer Reihe von Fabriken — u. zw. zum Teil bereits während mehrerer Kampagnen — in technischer und wirtschaftlicher Hinsicht völlig befriedigende Ergebnisse erzielt worden sind. Da aber die Einführung dieser Verfahren je nach den besonderen Verhältnissen der einzelnen Betriebe mehr oder minder große Aufwendungen erfordert, und da überdies nicht alle Betriebe fachmännisch so gut geleitet sind, daß sich bei solchen Neuerungen Mißerfolge überall mit Sicherheit vermeiden lassen, so hat die Zuckerindustrie ein berechtigtes Interesse daran, einstweilen von seiten der Behörden nicht ohne dringende Veranlassung zu den entsprechenden Umgestaltungen des Betriebes gezwungen zu werden. Immerhin sind nunmehr diese neuen Verfahren insoweit ausreichend erprobt, daß in solchen Fällen, wo durch das Einleiten der Diffusions- und Schnitzelpreßwasser in den Vorfluter erhebliche Mißstände hervorgerufen sind und die Beseitigung dieser Mißstände im öffentlichen Interesse dringend geboten erscheint[2], sich ein polizeiliches Verbot der Einleitung jener Abwasser in den Vorfluter sehr wohl rechtfertigen lassen wird."

Wird im Sinne dieser Vorschrift verfahren, so werden, da die anderen Abwasser (Abwaschwasser) leicht nach einem der bekannten Verfahren gründlich zu reinigen sind, in Zukunft wohl die langjährigen berechtigten Klagen über die schädlichen Folgen der Abwasser aus Zuckerfabriken in den Vorflutern verstummen. Damit würde aber überhaupt einem nicht so kleinen Teil aller Klagen über zunehmende Verunreinigung der Wasserläufe der Boden gründlich entzogen sein. Das wird aus folgenden Angaben ersichtlich werden.

Deutschlands Rübenanbau bezifferte sich für das Jahr 1913 auf rund 528 000 *ha*. Man darf mit 32 *t* Rüben von 1 *ha* rechnen. Darnach wäre also in der Kampagne 1913/14 in Deutschland eine Rübenmenge von rund 16,9 Million. *t* zur Verarbeitung gelangt, wobei eine Abwassermenge von insgesamt rund 250 Million. m^3, darunter rund 30 Million. m^3 Diffusions- und Schnitzelpreßwasser, abgefallen wäre. Demgegenüber kann man rechnen, daß damals etwa 550 Million. m^3 städtische Abwasser im Verlaufe eines Jahres abfielen. Bei Beurteilung dieser Zahlen bleibt zu beachten, daß die Abwasser der Zuckerfabriken innerhalb eines Zeitraumes von knapp $2^1/_2$ Monaten abgeleitet werden, daß also zur Zeit der Zuckerkampagne damals täglich 3,3 Million. m^3 Abwasser aus Zuckerfabriken abgeleitet wurden, gegen 1,5 Million. m^3 städtischer Abwasser. Die Menge allein ist aber bei Beurteilung der Verhältnisse nicht ausschlaggebend. Die städtischen Abwasser können, wie weiter unten (S. 63) eingehend gezeigt werden wird, durchaus befriedigend

[1] Die Originalberichte darüber sind sämtlich in *Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind.* veröffentlicht worden.

[2] Vgl. Ziffer II und III der allgemeinen Verfügung betreffend Fürsorge für die Reinhaltung der Gewässer vom 20. Februar 1901.

gereinigt werden und werden auch in der überwiegenden Mehrzahl aller Fälle jedenfalls so weitgehend gereinigt, daß sie — von vereinzelten Ausnahmen abgesehen — erhebliche Mißstände in den Wasserläufen nicht mehr hervorrufen. Ganz anders liegen aber die Verhältnisse bei den Abwassern aus Zuckerfabriken. Solange diesen die Diffusions- und Schnitzelpreßwasser beigemengt sind, ist eine Reinigung, durch welche die Mißstände in den Vorflutern beseitigt werden können, nicht möglich. Geschieht das aber, so kann man die übrigbleibenden Abwasser mit Sicherheit gründlich nach einem der weiter unten (S. 75) angegebenen biologischen Verfahren reinigen. Die dringende Notwendigkeit derartigen Vorgehens ergibt sich umsomehr, wenn man neben vorstehenden Darlegungen in Berücksichtigung zieht, daß die Kampagne der Zuckerfabriken einsetzt, wenn gerade eben diejenige der Kartoffelstärkefabriken (vgl. nachstehend) begonnen hat und beide Abwasserarten oft nebeneinander demselben Vorfluter zugeleitet werden. In der Nachkriegszeit haben sich zwar die Mengenverhältnisse insofern etwas verschoben, als einer etwas verringerten Menge von Zuckerfabrikabwassern eine erheblich vergrößerte Menge städtischer Abwasser gegenübersteht. An der Gesamtbeurteilung wird dadurch aber nicht das Geringste geändert.

Abwasser aus Stärkefabriken.

Bei den Stärkefabriken hat man je nach der Art des verwendeten Rohmaterials (Kartoffeln, Weizen, Reis, Mais) verschiedene Abwasser zu unterscheiden.

Bei der Herstellung von Kartoffelstärke handelt es sich im wesentlichen darum, die gereinigten Kartoffeln zu zerreiben und aus dem Brei die Stärke auszuwaschen. Dabei entstehen das Kartoffelwaschwasser, das Fruchtwasser, das Stärkewaschwasser und das Abwasser aus den Pülpegruben. Die Menge des Abwassers schwankt innerhalb weiter Grenzen. Im Durchschnitt kann man mit etwa 8 m^3 Abwasser auf 1000 *kg* verarbeitete Kartoffeln rechnen. Die Kartoffelwaschwasser werden in der Regel für sich aufgefangen und vielfach ohne jede weitere Behandlung dem Vorfluter zugeleitet. Sie enthalten vornehmlich erdige Bestandteile, daneben aber auch — namentlich in den eigentlichen Wintermonaten — Keime und Wurzeln von Kartoffeln, Gewebereste und gelöste fäulnisfähige organische Stoffe, letztere in allerdings nur geringer Menge. Die übrigen Abwasser werden in der Regel zunächst zur Abscheidung des weiter zu verarbeitenden Stärkeschlammes in Absitzbecken geleitet. Das dann abfallende Abwasser, welches alle löslichen Bestandteile der Kartoffeln aufgenommen hat, ist als hochkonzentriert zu bezeichnen. Es geht sehr rasch in Zersetzung über, wobei es eine stark saure Reaktion annimmt. Im frischen Zustande nach Kartoffeln riechend, nimmt es mit der fortschreitenden Zersetzung einen ausgesprochenen Geruch nach Buttersäure an. Schwefelwasserstoff konnte ich darin nie nachweisen, auch nicht nach längerem Stehen. Es ist rötlichbraun, gelegentlich auch gelbbraun gefärbt und enthält meist noch mindestens 1 *g* ungelöster Stoffe in 1 *l*, von denen 80—85% organischer Art (verbrennlich) sind, darunter noch viel Stärke und Gewebereste. Je 1 *l* dieses Abwassers verbraucht zwischen 1500 und 3000 *mg* Kaliumpermanganat zur Oxydation und enthält zwischen 100 und 200 *mg* Stickstoff, der ursprünglich nur in organischer Form vorhanden ist, mit dem Fortschreiten der sauren Gärung aber teilweise in Ammoniak übergeführt wird. Neben den löslichen Stickstoffverbindungen (Eiweiß) sind noch Zucker und gummiähnliche Stoffe nachgewiesen.

Die Gewinnung der Stärke aus Weizen erfolgt nach grundsätzlich sehr verschiedenen Verfahren, je nachdem man den Kleber als Nebenprodukt gewinnen will oder nicht. Ersteres ist der Fall bei dem Verfahren der sauren Gärung. Dabei wird der Weizen geweicht, zerquetscht und dann nach Verdünnung mit Wasser der sauren Gärung überlassen. Bei diesem Verfahren fallen Einweichwasser, Sauerwasser und Kleberwasser ab. Das Gesamtabwasser verfällt der sauren Gärung, ist

hoch konzentriert und bezüglich der Art der gelösten und ungelösten Stoffe dem von der Kartoffelstärke abfallenden Abwasser sehr ähnlich. Die Abwasser von den ohne Vergärung arbeitenden Verfahren sind weniger konzentriert, gehen aber schließlich auch in saure Gärung über.

Mais und Reis werden entweder in ähnlicher Weise verarbeitet wie Weizen — dann fallen gleichartige Abwasser ab —, oder sie werden vorher aufgeschlossen, u. zw. Mais mit schwefliger Säure, Reis mit Kali- oder Natronlauge. Die dabei abfallenden Abwasser enthalten stets noch entweder freie schweflige Säure oder Lauge. Sie sind reich an gelösten stickstoffhaltigen fäulnisfähigen Stoffen.

Abwasser aus Stärkefabriken können im Vorfluter zu starker Schaumbildung und reichlichem Wachstum lästiger Abwasserpilze (S. 91) Anlaß geben.

Abwasser aus Malzfabriken und Bierbrauereien.

Beim Mälzen (s. Bier) wird die geputzte Gerste gewaschen und dann geweicht. Die Waschwasser enthalten vornehmlich den auf mechanische Weise nicht vollständig entfernten Staub; in die Weichwasser gehen dagegen erhebliche Mengen leicht fäulnisfähiger organischer Stoffe über. Beim Maischen entstehen nennenswerte Abwassermengen nicht, wohl aber bei der Nachbehandlung der Treber einerseits, der Hopfenrückstände andererseits. Weiter sind die hefehaltigen Abwasser aus den Gärbottichen zu nennen und schließlich die der Menge nach weitaus überwiegenden, oft stark verunreinigten Waschwasser der Geräte (Gärbottiche, Kühlschiffe, Fässer und Flaschen) sowie der Räume (Fußböden und Wände). Im allgemeinen pflegen die immerhin verhältnismäßig wenig verschmutzten Abwasser aus Malzfabriken keinen allzu großen Schaden in den Vorflutern anzurichten.

Die Brauereiabwasser pflegen viele ungelöste Stoffe, wie Rückstände von Malz und Hopfen, Hefe, Korkstückchen u. a. m. zu enthalten. Sie werden im übrigen außer durch ihren hohen Gehalt an besonders leicht zersetzlichen organischen Stoffen gekennzeichnet durch die Anwesenheit großer Mengen von Gärungskeimen, Schimmelpilzen, Hefezellen und sonstigen Organismen. Sie nehmen sehr rasch unter Bildung von Milchsäure, Buttersäure, Essigsäure eine saure Reaktion an, hauptsächlich infolge des Gehaltes der hefehaltigen Abwasser an Gärungskeimen. Ihr Geruch ist sehr verschiedenartig. Bald riechen sie nach saurem Bier, bald weisen sie direkten Fäulnisgeruch auf, während sie im ganz frischen Zustande und bei hinreichender Verdünnung gelegentlich auch nur einen leicht säuerlichen, durchaus nicht lästigen Geruch bei der Ableitung besitzen. Da peinlichste Sauberkeit der Geräte und Räume eine der Grundbedingungen für die Herstellung guten Bieres ist, so werden oft sehr große Wassermengen für diese Zwecke verbraucht, und dann fällt ein stark verdünntes Gesamtabwasser ab. In Brauereien, welche nach dieser Richtung weniger peinlich sind, kann das Abwasser jedoch sehr konzentriert sein. Die Abwassermenge schwankt zwischen 0,3 und 0,6 m^3 für je 1 *hl* erzeugten Bieres. Schwankungen: 0,1—0,6 *g* Schwebestoffe nach vorheriger Abseihung der gröberen Sperrstoffe; 0,2—4 *g* gelöste Stoffe, davon umsomehr (bis 80%) organischer Art, je größer die Gesamtmenge ist. Kaliumpermanganatverbrauch zwischen 47 und 520 *mg* auf 1 *l* gefunden. Will man Abwasser aus Bierbrauereien ohne weiteres dem städtischen Kanalnetz zuführen, so ist das zur Vermeidung intensiver Schwefelwasserstoffentwicklung in möglichst frischem Zustande, d. h. vor Eintreten der sauren Gärung (Schwefeleisen, Schwefelnatrium in Gerbereiabwassern) zu tun. Im Vorfluter können diese Abwasser zu starker Schaumbildung und reichlichem Wachstum lästiger Abwasserpilze (S. 91) Anlaß geben. Wie bei den Abwassern der Zuckerfabriken ist es auch bei denjenigen aus Brauereien zur Vermeidung stärkerer Belästigungen im Vorfluter Grundbedingung, die verschiedenen Abwasser entgegen der herrschenden Gewohnheit getrennt zu behandeln. Besonders stark verunreinigt sind in der Regel die Abwasser aus Gär- und Lagerkeller mit ihrem vielfach noch

hohen Gehalt an Hefe, die sich im Vorfluter bald zu Boden setzt, dort abstirbt und dann in stinkende Fäulnis übergeht. Diese Hefe ist es, die in der Regel Ursache berechtigter Klagen über starke Verunreinigung des Vorfluters ist. Deshalb ist es erforderlich, die Hefe durch mechanisches Absitzen in geeigneten Apparaten aus diesem Teil der Brauereiabwasser vor Vereinigung mit den anderen Abwassern und insbesondere vor Ableitung in den Vorfluter zu entfernen, was angesichts des Wertes der Hefe auch wirtschaftlich lohnend sein kann.

Abwasser aus Brennereien und Hefefabriken.

Diese Abwasser (s. Äthylalkohol und Preßhefe) sind ganz besonders reich an gelösten fäulnisfähigen organischen Stoffen. Sie setzen sich zusammen aus dem Hefepreßwasser, den Abwassern vom Abbrennen der Würze und den Spülwassern. Letztere wirken zwar stark verdünnend, trotzdem kann das Gesamtabwasser noch 4—5 *g* gelöste Stoffe enthalten. Es verbraucht zwischen 2000 und 4000 *mg* Kaliumpermanganat zur Oxydation von 1 *l*. Infolge der ihm stets beigemengten Hefe geht es sehr leicht in Fäulnis über. In der Nachkriegszeit fallen bei der Hefegewinnung ganz anders geartete Abwasser ab als früher. Man pflegt jetzt die Hefe nicht mehr ausschließlich aus Getreidemaischen zu gewinnen, sondern aus der Melasse. Dabei fallen 2 Gruppen von Abwassern ab, nämlich die bei der Gewinnung der Hefe übrig bleibende Würze und dann die Abwasser von der Verarbeitung der Hefe, d. s. diejenigen aus dem Zentrifugen- und Presseraum und Spülwasser aus den Hefeversandräumen. Diese letztere Gruppe von Abwassern ist wegen ihres oft hohen Gehaltes an Hefe besonders bedenklich. Wo die Verhältnisse das irgend gestatten, empfiehlt sich möglichst restlose Wiedergewinnung der Hefe vor der Ableitung in den Vorfluter (vgl. dazu die gleichartigen Verhältnisse bei den Brauereiabwassern, S. 56).

Abwasser aus Molkereien.

In diesen, im wesentlichen aus Spülwasser bestehenden Abwassern (s. Milch) sind sämtliche Bestandteile der Milch vorhanden, also Eiweißstoffe (Casein, Albumin), Fett, Kohlehydrate, Milchsäure, ferner Seifen und Schmieröl. Der Charakter dieser Abwasser wird in der Hauptsache bedingt durch ihren in der Regel hohen Gehalt an Kohlehydraten, der leicht das Eintreten einer sauren Gärung zur Folge hat. Solange die saure Gärung anhält, gehen die Eiweißstoffe nicht in Zersetzung über. Ist aber die Gärung beendigt, so tritt sofort faulige Gärung unter Bildung von Schwefelwasserstoff ein. An sich sind die Molkereiabwasser sehr konzentriert. Durch Verdünnung mit reichlichen Mengen Kühl- und Kondenswasser kann ihnen viel von ihrem sonst bedenklichen Charakter genommen werden. Größere Mengen Kühlwasser stehen da zur Verfügung, wo auch Milch pasteurisiert wird. Im *konz.* Zustande enthält das Gesamtabwasser 4—5 *g* gelöste Stoffe. Zur Oxydation von 1 *l* werden 2000—4000 *mg* Permanganat verbraucht. Bei Verarbeitung von 10 m^3 Milch kann man im Durchschnitt mit 15—20 m^3 Abwasser rechnen.

Abwasser aus Sauerkrautfabriken.

Stark zu stinkender Fäulnis neigende, an organischen, schwefelhaltigen Stoffen reiche Abwasser, die in ihren Eigenschaften ähnlich zu beurteilen sind wie Molkereiabwasser (Milchsäure).

Abwasser aus Papierstoff-, Holzschliff- und Zellstoffabriken.

Das Publikum pflegt in der Regel nicht zu unterscheiden zwischen Abwassern aus Papierstoff- und zwischen solchen aus Papierfabriken. Leider findet man auch in der Fachliteratur nicht selten beide Arten von Abwassern durcheinandergeworfen, was umso verfehlter ist, als sich beide außerordentlich voneinander unter-

scheiden. Während ein Teil der Abwasser aus Papierstoffabriken mit zu jener Klasse von Abwassern zu rechnen ist, welche besonders große Mißstände in Vorflutern hervorrufen können, gehören diejenigen aus Papierfabriken (S. 59) mit zu den harmloseren Abwassern.

Der Papierstoff (Zellstoff, Holzschliff, Cellulose), aus welchem die verschiedenen Sorten und Abarten des Papieres hergestellt werden, wird fast nur aus Pflanzenfasern, wie Stroh, Holz, Leinen- und Baumwollelumpen (Hadern), Jute, Espartogras, Spinnereiabfällen und Hanfabfällen u. a. m. gewonnen, wobei meist durch Behandlung mit Chemikalien in der Hitze die inkrustierenden Substanzen (stickstoffhaltige Stoffe, Kohlehydrate im engeren Sinne, Fett u. a. m.) in Lösung übergeführt und so die Fasern (Papierstoff) freigelegt werden. Beim Auswaschen der Fasern ist es dann unvermeidlich, daß ein Teil derselben mit in die Waschwasser übergeht. Die ausgebrauchten Chemikalien (Ablaugen) zusammen mit den Waschwassern bilden im wesentlichen das Abwasser der Papierstoffabriken. In ihm sind stets enthalten Cellulosefasern, gelöste organische Substanzen und die Bestandteile der Chemikalien (Kocherlaugen). Die Art der benutzten Kocherlaugen ist außerordentlich verschieden, und sie sind es auch, welche den Abwassern das charakteristische Gepräge verleihen. Beim Sulfitverfahren zum Aufschließen von Holz u. s. w. fallen Laugen ab, die als Lösungen von einfach schwefligsaurem Kalk in schwefliger Säure anzusehen sind. Ihre Reaktion ist ausgesprochen sauer im Gegensatz zu derjenigen vom Sulfatverfahren bzw. zu denjenigen, welche beim Aufschließen mit Kalk oder Soda abfallen. Die Art der in Lösung gegangenen organischen Stoffe ist in der Hauptsache bei allen Verfahren dieselbe, wenn diese Stoffe auch je nach Art der benutzten Kocherlauge teilweise in anderer Form vorhanden sind. Gemeinsam haben sie die Eigenschaft, zu starker Schaumbildung zu neigen und für gewisse Algen bzw. Pilze einen vorzüglichen Nährboden zu geben (S. 91). Die beim Sulfatverfahren abfallenden Kocherlaugen lassen sich bis zu etwa 90% wieder nutzbringend verwerten, so daß aus diesen Fabriken — soweit sie die Ablaugen überhaupt wieder verarbeiten — verhältnismäßig geringere Mengen organischer Stoffe mit dem Abwasser abgeleitet werden.

Bezüglich der Zusammensetzung sei hier hervorgehoben, daß sich in der Literatur manche Analysen, insbesondere von den Abwassern aus Sulfitfabriken, von Autor zu Autor durchgeschleppt haben, die der heutigen Arbeitsweise nach keiner Richtung mehr entsprechen. Heute hat man z. B. die Ausnutzung der schwefligen Säure im Kocher besser beherrschen gelernt, so daß stellenweise Ablaugen entstehen, welche nicht mehr als 0,5 *g* freie schweflige Säure in 1 *l* enthalten. Dabei ist heute der Gehalt an organischer Substanz in diesen Ablaugen größer, wenn nicht aus ganz bestimmten Gründen mit verhältnismäßig schwachen Frischlaugen gearbeitet wird.

Als Beispiel sei über eine von mir untersuchte Sufitablauge, welche direkt dem Kocher entnommen war, angegeben, daß sie einen nur beim Erwärmen deutlich erkennbaren Geruch nach schwefliger Säure aufwies, gegen Lackmus stark sauer reagierte, von rötlichbrauner Farbe war, ein *spez. Gew.* von 1,046 aufwies und in 1 *l* 97,52 *g* Abdampfrückstand, 11,50 *g* Glührückstand, sowie 0,73 *g* durch Kohlensäure austreibbare schweflige Säure enthielt. Zur Oxydation von 1 *l* waren 2318 *g* Kaliumpermanganat erforderlich. Als Gegensatz dazu sei die Analyse einer Ablauge aus einer Hadernhalbstoffabrik, welche ich ebenfalls direkt den Kochern entnahm, mit dem Bemerken wiedergegeben, daß zum Aufschließen Kalkmilch benutzt war. Die Probe war von alkalischer Reaktion und dunkelbraun gefärbt, sie wies einen laugenartigen, etwas an Phenol erinnernden Geruch auf, war frei von Schwefelwasserstoff, enthielt in 1 *l* 4,98 *g* Abdampfrückstand und 0,76 *g* Glührückstand. Zur Oxydation von 1 *l* waren 4025 *mg* Kaliumpermanganat erforderlich. Derartige Laugen sind aber oft erheblich konzentrierter.

Abwasser aus Papierstoffabriken aller Art können im Vorfluter zu reichlichem Wachstum lästiger Abwasserpilze (S. 91) Veranlassung geben. Bei der Mannigfaltigkeit der Abwasser muß im übrigen auf die Literatur verwiesen werden, doch sind dort vielfach immer noch ältere Analysen niedergelegt, so daß im Einzelfall stets die Anfertigung besonderer Analysen gefordert werden muß. In Papierstoffabriken, in welchen auch ein Bleichen des Stoffes stattfindet, hat man auch mit den chlor-

und säurehaltigen Abwassern der Bleichholländer zu rechnen (vgl. unter Abwasser aus Papierfabriken).

Es ist vielfach z. B. von A. FRANK, später von F. LEHMANN und dann wieder von A. STUTZER versucht worden, die in der Kocherlauge vorhandenen Stoffe für die Tierernährung nutzbar zu machen, doch blieb allen diesen Bemühungen aus rein wirtschaftlichen Gründen stets der Erfolg versagt. Neuerdings hat C. SCHWALBE die Verkohlung der Sulfitablauge mit Magnesiumchlorid empfohlen (*Chem. Ztg.* **1924**, 252), doch ist über eine technische Durchführung des Verfahrens, wobei neben Essigsäure und Methylalkohol eine Kohle mit einem Gehalt von 6000—7000 *Cal.* erhalten wird, nichts bekannt geworden. Über sonstige Verwertung der Ablauge s. Holzzellstoff und *Kunststoffe* **11**, 83.

Abwasser aus Papierfabriken.

Abwasser fallen ab von den Bleichholländern, von der Leimung, wobei auch Füllstoffe (Kaolin, Schwerspat, Stärke u. a. m.) beigemischt zu sein pflegen, vom Färben, wozu bemerkt sei, daß fast alle Papiere (auch die sog. weißen) gefärbt werden, von den Papiermaschinen und vom Waschen und Spülen der Räume und Maschinen. Die Abwasser sind im allgemeinen als harmlos zu bezeichnen, sofern die Papierfasern durch Abfangen nach Möglichkeit daraus beseitigt sind. Die letzten Reste davon lassen sich nicht zurückhalten. Ein Abwasser mit nicht mehr als 60 *mg* Fasern in 1 *l* kann als gut gereinigt gelten. Bei ungenügender Beseitigung der Fasern und Einleitung in kleinere Wasserläufe können infolge Überschwemmung der Niederungswiesen zu Hochwasserzeiten die Fasern nach Zurücktreten des Wassers einen zusammenhängenden Belag auf den Wiesen bilden, unter welchem alles Pflanzenleben abstirbt. Trifft man solchen Belag an, so ist bei der Beurteilung große Vorsicht geboten, um Verwechslungen mit sog. Meteorpapier zu vermeiden. Wenn nämlich auf Wiesen tiefer gelegene Wasserstellen schnell austrocknen, so können Fadenalgen (z. B. Cladophora, Oedogonium) oder Spaltalgen, welche in dem Wasser wuchern, einen Bodenbelag bilden, der nach dem Ausbleichen durch das Sonnenlicht von dem durch Papierfasern gebildeten Belag oft schwer zu unterscheiden ist. Die in Lösung befindlichen organischen Stoffe, deren Menge übrigens meist nur gering ist, pflegen durchweg nicht fäulnisfähig zu sein bzw. unter den in der Praxis obwaltenden Verhältnissen nicht in Fäulnis überzugehen. Die beigemengten Farbstoffe, die dem Laien naturgemäß sehr auffallen, sind teils ganz, teils nach erfolgter Verdünnung im Vorfluter unschädlich, ebenso die geringen Mengen von Füllstoffen und Harzleim, welche mit dem Abwasser verlorengehen. Die Papierfabriken haben nämlich einen außerordentlich großen Wasserverbrauch, so daß schon in der Fabrik eine sehr starke Verdünnung der Abwasser erfolgt. Aus diesem Grunde sind auch die in den Abwassern aus den Bleichholländern meist noch enthaltenen geringen Mengen freien Chlors verhältnismäßig unschädlich. Je feinere Papiersorten hergestellt werden, umso größer ist der Wasserverbrauch und umso verdünnter sind auch die Abwasser. Wo über nachteilige Einwirkungen von Abwassern aus „Papierfabriken" geklagt wird, handelt es sich meist um solche Fabriken, die auch Papierstoff herstellen.

Man kann mit 0,03—0,3 *g* ungelösten Stoffen in 1 *l* rechnen, von denen aber nur 10—30% organischer Art (verbrennlich) sind. An gelösten Stoffen fand ich in 1 *l* zwischen 0,4 und 1,2 *g*, von denen 15—20% organischer Art (verbrennlich) waren. In denselben Proben schwankte der Verbrauch an Kaliumpermanganat zwischen 80 und 190 *mg* auf 1 *l*. Die Reaktion ist durchweg schwach alkalisch. Abwasser aus einzelnen Teilen der Fabrik weisen vor ihrer Verdünnung mit den großen Waschwassermengen gelegentlich stark alkalische Reaktion auf.

Abwasser aus Wollwäschereien, Wollkämmereien und Tuchfabriken.

Es entstehen die Vorwaschwasser, in welche neben Wollfasern fast alle beim Entstauben der Wolle nicht mit entfernten Verunreinigungen übergehen (Kot, Staub,

Stroh u. s. w.), und die seifenhaltigen Wollwaschwasser, welche hauptsächlich das Wollfett und den Wollschweiß und außerdem noch viele Wollfasern aufnehmen. Letztere werden in der Regel durch Fasernfänger oder in Absitzgruben zu einem erheblichen Teile wiedergewonnen. Dazu kommen Spülwasser, Farbstofflösungen und Chemikalien in größter Mannigfaltigkeit. Letztere sind in jeder Fabrik andere und wechseln nicht selten in derselben Fabrik von Jahr zu Jahr. Sie geben meist dem Abwasser das charakteristische Gepräge. Das Gesamtabwasser weist in der Regel stark alkalische Reaktion auf. Färbereiwasser reagieren vielfach sauer. Die Konzentration der Abwasser schwankt innerhalb weitester Grenzen. Die seifenhaltigen Wollwaschwasser für sich allein enthalten bis zu 10 *g* gelöste Stoffe, das Gesamtabwasser jedoch nur 0,5—1,5 *g* in 1 *l*.

Abwasser aus Färbereien.

Diese Abwasser sind selbst in demselben Betriebe nach Menge und Zusammensetzung meist großen Schwankungen unterworfen. Außer Resten der benutzten Farbstoffe enthalten sie Metallsalze verschiedenster Art, Gerbstoffe, Seifen, Fette u. s. w. Je nach der angewendeten Farbmethode reagieren sie bald alkalisch, bald sauer. Faulige Zersetzung ist von ihnen nicht zu erwarten, doch kann es zur Bildung von Schwefelwasserstoff kommen, wenn mit Schwefelfarben unter Verwendung von Schwefelnatrium gefärbt war. Biologische Reinigungsmethoden versagen. Vor chemischen Fällungsmitteln muß mit Rücksicht auf die Nachwirkung im Vorfluter gewarnt werden. Mittels Filtration durch Braunkohlenschlacke soll eine gewisse Reinigung erzielt werden[1].

Abwasser aus Bleichereien.

Stark alkalische, stark gefärbte, hochkonzentrierte Kocherlaugen, verdünnt mit den Bleichflüssigkeiten, geringen Mengen säurehaltiger Abwasser, sowie den Spül- und Waschwassern. Die Bleichflüssigkeiten enthalten beim Bleichen von Baumwolle in der Regel Chlorkalk, beim Bleichen von Seide und Wolle schweflige Säure. Als Kocherlaugen werden Soda, Kalk u. a. m. verwendet.

Abwasser aus den Nebenproduktenanlagen der Kokereien.

Im Betriebe der sog. Nebenproduktenanlagen bei Steinkohlenkokereien und Gaswerken fallen Abwasser mit verhältnismäßig hohem Gehalt an Phenolen ab, die angesichts der raschen Entwicklung dieser Industrie neuerdings mehr und mehr Beachtung verdienen. Der Gehalt an Phenolen schwankt je nach den örtlichen Verhältnissen innerhalb ziemlich weiter Grenzen. In den Zechenkokereien sind bis zu 3 *g* Phenole in 1 *l* beobachtet. In dem gleichartig zusammengesetzten Abwasser von Braunkohlengasgeneratoren sind sogar bis zu 7 *g* Phenole in 1 *l* festgestellt. Auch die Braunkohlenschwelereien, Holzdestillationsanlagen sowie die Benzolfabriken der Kokereien liefern ähnliche Abwasser mit meist recht hohem Gehalt an Phenolen. Diese Abwasser können im Vorfluter zwei Mißstände bewirken, die es in der Regel nötig machen, sie vor ihrer Ableitung von ihrem Gehalt an Phenolen zu befreien. Fische, die sich in einem Wasser aufgehalten haben, das selbst nur geringe Mengen Phenol enthält, nehmen nämlich einen ganz ausgesprochenen Geschmack darnach an. Bei Herrichtung von Flußwasser, dem phenolhaltige Abwasser zugeleitet sind, zu Trinkzwecken wird solches Wasser im Geschmack verdorben, sobald es zwecks Entkeimung mit Chlor behandelt wird, infolge Bildung der stark riechenden Chlorphenole, u. zw. auch schon dann, wenn es sich nur um Spuren von Phenolen handelt. Die Beseitigung der Phenole aus dem Abwasser wies zunächst technische Schwierigkeiten auf, nach deren Überwindung aber immer noch wirtschaftliche Hemmnisse

[1] Battige, *Gesundheitsing.* **1913**, Nr. 26.

blieben. Es scheint aber, als ob neuerdings ein wirtschaftlich tragbares, technisch erfolgversprechendes Verfahren auf biologischer Grundlage gefunden sei, durch welches die recht erheblichen Schwierigkeiten überwunden werden[1]. Welchen Umfang diese Schwierigkeiten annehmen können, ergibt sich z. B. aus der Tatsache, daß im Winter 1925/26 zeitweise die Bevölkerung der Städte im Versorgungsgebiete der Ruhrwasserwerke, die das Trinkwasser chloren, unter dem durch Gegenwart von Phenolen bedingten schlechten Geschmack des Wassers zu leiden hatten, was verständlich erscheint angesichts der Tatsache, daß Chlorphenol noch in der Verdünnung 1:10 000 000 im Trinkwasser deutlich schmeckbar ist. Aus eigener Erfahrung kann ich mitteilen, daß schon im Jahre 1903 gelegentlich einer Saalebereisung Fischer unterhalb Naumburg mir die Klage vortrugen, daß in den kleineren, rechtsseitigen Seitengewässern der Saale, insbesondere in der Rippach, die Fische zeitweise einen geradezu widerlichen Geschmack nach Carbolsäure aufwiesen.

Abwasser aus Eisenbahnwerkstätten, Lokomotivschuppen, Gewehrfabriken, Automobilfabriken, Speiseöl- und Pflanzenbutterfabriken u. s. w.

Diese Abwasser sind sämtlich gekennzeichnet durch einen besonders hohen Ölgehalt in Verbindung mit mehr oder weniger schädlichen Sinkstoffen.

Abwasser mit vorwiegend anorganischen Bestandteilen.

Nachstehend werden in alphabetischer Reihenfolge lediglich die wichtigsten Bestandteile in den einzelnen Abwassern angegeben. Im übrigen muß auf die Fachliteratur verwiesen werden:

Acetylenanlagen: Im Entwicklerwasser sind Kalkhydrat, kohlensaurer Kalk, Acetylen, geringe Mengen Schwefelwasserstoff und Ammoniak vorhanden. Die ausgebrauchten Acetylenwaschwasser sind mehr oder weniger gesättigte Lösungen von Acetylen, Schwefelwasserstoff und Ammoniak. Die gleichen Stoffe findet man im Gasbehälterwasser.

Beizereien: Freie Mineralsäuren, Salze.

Blutlaugensalzfabriken: Ferrocyan- und Schwefelverbindungen.

Braunkohlengruben: Chlornatrium, Braunkohlenstaub.

Braunsteingruben: Braunsteinschlamm, gelegentlich arsenhaltig.

Chlorkaliumfabriken: vgl. Kaliwerke.

Chlorkalkfabriken: Freie Salzsäure, freies Chlor, Manganchlorür, Chloride des Calciums, Magnesiums und einiger Schwermetalle.

Drahtziehereien: Freie Mineralsäuren, Eisensalze.

Dynamitfabriken: Schwefelsäure, Salpetersäure, Calciumsalze.

Entkeimungsanlagen: Trinkwasser, Brauchwasser und Abwasser werden vielfach mit freiem Chlor behandelt. Wenn solche Wasser nach der Chlorbehandlung einem Vorfluter zugeleitet werden, so kann schon eine Schädigung des Pflanzenlebens und der Kleintiere eintreten, wenn der Gehalt an freiem Chlor 15 *mg/l* oder mehr beträgt[2].

Galvanisierwerke: Freie Mineralsäuren, Salze der Schwermetalle.

Gasfabriken: vgl. Steinkohlengasfabriken.

Kaliwerke: Chloride und Sulfate des Natriums, Kaliums und Magnesiums; in Schachtwassern gelegentlich neben vorstehend genannten Chloriden auch noch

---

[1] Vgl. darüber die eingehenden Mitteilungen von H. BACH, Phenolhaltige Abwasser und ihre Reinigungsmöglichkeit, in Vom Wasser, Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, 1927 und die Veröffentlichungen von K. THUMM, in Kleine Mitteilungen für die Mitglieder des Vereines für Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung, Jg. 1, Nr. 10—12 vom September—November 1925, S. 141, Jg. 2, Nr. 1—3 vom Jänner—März 1926, S. 1 und Nr. 4—7 vom April—Juli 1927, S. 109, Nr. 8—10 vom August—Oktober 1926, S. 236.

[2] Vgl. K. GEMEINHARDT, Kleine Mitteilungen für die Mitglieder des Vereines für Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung, Jg. 2, April—Juli 1926, S. 124.

Chlorcalcium. In den Chlorkaliumfabriken, welche Carnallit verarbeiten, fallen Endlaugen ab, u. zw. auf 1000 *dz* Carnallit rund 50 m^3, welche bei einem *spez. Gew.* von 1,28 bis 1,34 in 1 m^3 enthalten: 390 *kg* $MgCl_2$, 35 *kg* $MgSO_4$, 10 *kg* KCl, 9 *kg* $NaCl$ und 1 *kg* $MgBr_2$. Letzteres fehlt da, wo der Endlauge in den Bromfabriken das Brom entzogen wird. Daneben fallen Kieseritwaschwasser in wechselnder Menge ab, welche auf 1000 *dz* verarbeiteten Carnallit im Mittel enthalten: 24 *dz* $NaCl$, 2 *dz* KCl, 1,5 *dz* $MgSO_4$, 1,5 *dz* $MgCl_2$. Bei der Weiterverarbeitung des Chlorkaliums auf Sulfate fallen Endlaugen von gleicher Zusammensetzung ab, wie bei der Gewinnung des Chlorkaliums[1]. Es handelt sich dabei jedoch nur um verhältnismäßig geringe Mengen (1 m^3 auf rund 4 *dz* K_2O als Sulfat), von denen der größere Teil zudem immer wieder als Löselauge in den Betrieb zurückgenommen wird. Die Menge der Endlaugen aus Carnallitfabriken ist auf 25—30% derjenigen in der Vorkriegszeit zurückgegangen. Zusammen mit den vorerwähnten Endlaugen von der Herstellung der Sulfate werden heute den Flußläufen nur knapp 40% der Endlaugenmenge der Vorkriegszeit zugeleitet.

Sodafabriken (Ammoniakverfahren): Auf 1 *t* fertige Soda entfallen rund 15 m^3 Abwasser mit ungefähr 1000 *kg* Chlorcalcium und 700 *kg* Chlornatrium (vgl. S. 81).

Steinkohlengasfabriken, Kokereien und Braunkohlenschwelereien: Vornehmlich Verbindungen des Ammoniaks (Chlorammonium, Ammoniumcarbonat, Rhodanammonium, Schwefelammonium u. a. m.) neben freiem Ammoniak, Phenolen, Cyanverbindungen.

Superphosphatfabriken: Freie Mineralsäuren, Kalksalze.

Verzinkereien: Freie Mineralsäuren, Metallsalze.

Reinigung der Abwasser.

Die Zahl der Abwasserreinigungsverfahren ist groß. Sie lassen sich aber alle unter 3 Hauptgruppen bringen, nämlich:

a) mechanische Verfahren, bei welchen lediglich ein mehr oder weniger großer Teil der ungelösten Stoffe beseitigt werden kann,

b) chemische Verfahren, bei welchen neben dem größeren Teil der ungelösten Stoffe auch noch ein Teil der gelösten beseitigt werden soll,

c) biologische Verfahren, bei welchen die ungelösten Stoffe nahezu vollständig, die gelösten zu einem sehr erheblichen Teil beseitigt werden können.

Die unter *a)* genannten Verfahren werden da, wo sie nicht für sich allein im Gebrauche sind, auch fast immer in Verbindung mit den unter *b)* und *c)* genannten zur Vorreinigung benutzt. Gelegentlich werden auch alle 3 Verfahren hintereinander angewendet. Man kann nicht sagen, daß es ein für alle Verhältnisse bestes Verfahren gibt. Vielmehr wird man stets von Fall zu Fall das geeignete Verfahren ermitteln müssen und dabei z. B. für zwei ganz gleichartige Abwasser an verschiedenen Orten und Umständen je nach dem zu erstrebenden Grade der Reinheit zwei ganz verschiedenartige Verfahren zu wählen haben. Von ganz geringen, praktisch kaum in Betracht kommenden Ausnahmen (vgl. S. 86) abgesehen, wird man in letzter Linie alle Abwasser den Wasserläufen zuleiten müssen, die dafür anerkanntermaßen die gegebenen Rezipienten sind (vgl. S. 49, 82). Es kann nun niemals verlangt werden, das zu entlassende Abwasser so weit zu reinigen, daß es den Reinheitsgrad des natürlichen Wassers wieder annimmt. Die Aufgabe darf vielmehr bei Abwassern mit organischen fäulnisfähigen Stoffen als erfüllt angesehen werden, wenn das Abwasser so weit gereinigt ist, daß es im oder am Vorfluter auch unter ungünstigsten Voraussetzungen (niedrigstes Niedrigwasser bei hoher Luftwärme) weder erhebliche Schlammablagerungen, noch Fäulnis und die damit verbundenen Geruchsbelästi-

[1] Näheres vgl. J. H. VOGEL, Die Abwasser in der Kaliindustrie, ihre Beseitigung und ihre Einwirkung in und an den Wasserläufen. Berlin 1913. S. 1—4.

gungen hervorrufen kann. Bei Abwassern mit vornehmlich anorganischen Stoffen wird die Aufgabe als erfüllt anzusehen sein, wenn Schlammablagerungen vermieden und das Wasser des Vorfluters in seinen verschiedenen Verwendungszwecken, z. B. zur Viehtränke, Wiesenrieselung, als Brauchwasser für industrielle Betriebe u. a. m. entsprechend den Vorschriften des § 16 der Reichsgewerbeordnung nicht in einer Weise ungünstig verändert wird, durch welche für die Unterlieger oder die Allgemeinheit erhebliche Nachteile, Gefahren oder Belästigungen herbeigeführt werden können. Ob und in welchem Umfange das der Fall ist, kann stets nur von Fall zu Fall entschieden werden. Daraus ist ohne weiteres ersichtlich, daß der Grad, bis zu welchem die Abwasser dieser oder jener Art gereinigt werden müssen, von der Menge dieses Abwassers einerseits, von der Wassermenge und der Beschaffenheit des Vorfluters (vgl. darüber Näheres S. 91 ff.) und der Einleitungsstelle des Abwassers andererseits abhängt. In letzterer Hinsicht sei nur erwähnt, daß an Abwasser in der Regel bezüglich des Reinheitsgrades oder der Verdünnung höhere Anforderungen zu stellen sind, wenn sie kurz oberhalb einer Ortschaft eingeleitet werden. Kommen mehrere gleich leistungsfähige Verfahren in Betracht, so ist stets dem billigeren der Vorzug zu geben, wobei die Betriebskosten vor den Anlagekosten zu berücksichtigen sind. In dieser Hinsicht spielt manchmal die Wahl des geeigneten Platzes für die Reinigungsanlage eine Rolle. In Fällen, in welchen mangels hinreichender Erfahrung bei einigen Abwasserarten aus industriellen Betrieben der Erfolg nicht mit Sicherheit vorausgesagt werden kann, sollte man stets erst eine kleine Versuchsanlage für einen Bruchteil der Abwasser errichten. In früheren Jahren sind auf Verlangen der Aufsichtsbehörden nicht selten umfangreiche und kostspielige Kläranlagen gebaut worden, die sich nachher als wirkungslos erwiesen. Das gilt namentlich aus der Zeit, als man die modernen künstlichen biologischen Anlagen noch nicht kannte. Handelt es sich andererseits um die Frage, ob eine teilweise Reinigung der Abwasser genügt oder ob eine so umfangreiche Reinigungsanlage gebaut werden muß, wie sie technisch nur irgend möglich ist, so sollte letztere zwar projektiert, aber nicht gleich im vollen Umfange ausgebaut werden, um erst in der Praxis zu erproben, ob und in welchem Umfange die Aufwendung weiterer Geldmittel noch erforderlich ist. Bei gewissen industriellen Abwassern kommt man unter Umständen erheblich billiger zum Ziel, wenn man die Abwasser zunächst getrennt auffängt, und nur diejenigen davon durchgreifend reinigt, welche leicht Mißstände im Vorfluter hervorrufen können (vgl. S. 53, 56, 57 unter Abwasser aus Zuckerfabriken bzw. Brauereien bzw. Hefefabriken).

Reinigung der Abwasser mit organischen fäulnisfähigen Stoffen.

Bei der mechanischen Reinigung handelt es sich um Verrichtung verschiedener Arbeiten, die vielfach allerdings vereinigt werden, deren getrennte Vornahme jedoch in allen größeren Anlagen so weit anzustreben ist, wie das praktisch durchgeführt werden kann. Es handelt sich nämlich um die Abscheidung *a)* der Sperr- und Sinkstoffe, *b)* des Fettes, *c)* des Feinschlammes einschließlich der auf mechanischem Wege etwa abzuscheidenden Kolloide.

Zur Abscheidung der Sperr- und Sinkstoffe dienen Sandfänge mit nachgeordneten Abfangvorrichtungen (Rechen, Siebe und Gitter). Mit diesen Vorrichtungen und andern Abfangvorrichtungen, soweit solche nicht auch den Feinschlamm abscheiden, gewinnt man im Durchschnitt rund 15% der ungelösten Stoffe aus den verschiedenen Abwasserarten; bei städtischen Abwassern bis zu 20%. Zur Abscheidung des Fettes (vgl. S. 77) gibt es außerordentlich zweckmäßige Vorrichtungen, mit deren Hilfe so weit eine getrennte Gewinnung des Fettes ermöglicht wird, daß rund 12% der gewonnenen feuchten Massen aus Reinfett bestehen. In der Trockenmasse wurden 50—60% Fett gefunden (vgl. S. 78). Bei manchen stark ölhaltigen Abwassern (vgl. S. 61) kann man unter sonst geeigneten Voraus-

setzungen eine durchaus genügende Reinigung durch Abscheidung der Sinkstoffe in Sandfängen mit geeigneten Abfangvorrichtungen und nachfolgende Behandlung in Ölfängern erreichen. Besonders bewährt haben sich dafür die sog. KREMER-Ölfänger, die übrigens bei stark ölhaltigen Abwassern zweckmäßig auch dann als Vorreiniger zu benutzen sind, wenn das Abwasser zusammen mit städtischen Abwassern biologischen Reinigungsanlagen zugeführt werden soll.

Die Zahl der verschiedenen Bauarten von Absitzbecken, -brunnen und -türmen zur Abscheidung des Feinschlammes ist außerordentlich groß. Besonders erwähnt seien die Emscher Brunnen, deren Prinzip darauf beruht, den Schlamm in eine leicht zu entfernende und trockenfähige Form überzuführen. In dem mit dem Brunnen verbundenen Schlammbecken werden im wesentlichen durch Einsetzung einer Cellulosegärung die Kolloide abgebaut, wodurch die nachfolgende Trocknung sehr erleichtert wird. Bei der Ausführungsart nach KREMER-IMHOFF ist eine besondere Vorrichtung zur Fettabscheidung vorgesehen. Bewährt haben sich auch Omsbrunnen, Travisanlagen, Neustädter Becken. Letztere sind besonders beachtlich für Abwasser, welche vorwiegend durch anorganische Stoffe verunreinigt sind, z. B. Abwasser von der Hochofengasreinigung, Generatorgasreinigung, aber auch für organisch verunreinigte Abwasser, z. B. aus Lederfabriken, Papierfabriken.

In der Praxis gelingt es mit Hilfe guter mechanischer Verfahren, bis zu 75% und mehr der ungelösten Stoffe als Feinschlamm zurückzuhalten. Bei städtischen Abwassern kann man auf etwa 65% rechnen (über Schlammbeseitigung und Fettverwertung vgl. S. 76 ff.).

Bis gegen Ende des vorigen Jahrhunderts war die chemische Klärung der Abwasser in großem Umfange im Gebrauch. Dabei wurden städtische und industrielle Abwasser mit sog. Chemikalien „geklärt". Seit jener Zeit ist man mehr und mehr von ihrer Benutzung zurückgekommen. Leider sind sie aber, meist zu allseitigem Nachteile, hier und da immer noch im Gebrauche. Zur Klärung verwendet man Kalkmilch für sich allein oder in Verbindung mit Aluminiumsulfat, Ferrosulfat u. a. m. Letztere werden gelegentlich auch für sich allein benutzt[1]. Der Zusatz erfolgt in ganz gleichartigen Apparaten oder Vorrichtungen, wie sie auch zur mechanischen Abscheidung des Feinschlammes (S. 63) im Gebrauche sind. Sie bilden mit dem Abwasser voluminöse Niederschläge, welche sich zu Boden setzen und den Feinschlamm mit sich reißen. Tatsächlich gelingt es auch auf diese Weise, 5—10% des Feinschlammes mehr abzuscheiden als bei ausschließlicher Verwendung mechanisch wirkender Verfahren. Die chemischen Fällungsmittel sollen auch einen Teil der gelösten organischen Stoffe abscheiden, was von mancher Seite bestritten wird, nach meinen eigenen langjährigen Erfahrungen aber doch fast bei allen Abwasserarten in geringem Umfange zutrifft, ohne daß allerdings daraus für die Reinhaltung der Wasserläufe ein nennenswerter Vorteil entstände, zumal die Chemikalien namentlich bei dem vielfach üblichen großen Kalküberschuß auch wieder ungelöste organische Bestandteile (Schwebestoffe) aus den Abwassern in Lösung bringen. Nach TILLMANS sollen diese Chemikalien in nicht unerheblichem Maße auf die pseudogelösten Stoffe, die Kolloide, ausfällend wirken. Gegenüber diesen kaum nennenswerten Vorteilen im Vergleich zu den mechanischen Verfahren stehen nun aber ganz erhebliche Nachteile. Als solche seien neben den großen Kosten die Schwierigkeiten der Schlammbeseitigung genannt. Der so gewonnene Schlamm ist erheblich wasserreicher als der mittels der mechanisch wirkenden Verfahren abfallende. Er nimmt etwa das 2—3fache Volumen ein. So groß dieser Nachteil schon ist, so ist er doch noch immer als gering zu bezeichnen gegenüber gewissen Nachteilen im Vorfluter, da nicht selten die zur Klärung in

[1] Eine vollständige Aufzählung so ziemlich aller zur Abwasserklärung benutzten bzw. empfohlenen sog. Chemikalien vgl. J. H. VOGEL, Die Verwertung städtischer Abfallstoffe. Berlin 1896, S. 302/303.

großen Mengen benutzten Chemikalien dadurch zu den Mißständen in den Wasserläufen beitrugen, daß sie deren Selbstreinigungskraft herabminderten oder gar auf weite Strecken ganz zerstörten (vgl. S. 82ff.). Bei richtiger Anwendung, wozu ich in erster Linie eine weise Beschränkung in der Menge rechne, sind diese chemischen Klärverfahren allerdings auch heute noch zur Vorreinigung mancher industriellen Abwasser nicht wohl zu entbehren, so z. B. vor Anwendung eines biologischen Verfahrens zur Abstumpfung der organischen Säuren in manchen Abwassern (vgl. jedoch S. 74). In solchen Fällen ist es aber nach meinen Erfahrungen richtiger, nicht Kalkmilch, sondern Kalkwasser zu benutzen. Bei alleiniger Ausfällung mit Salzen des Eisens oder der Tonerde sollen jedenfalls nicht mehr als 100 bis höchstens 125 *g* auf 1 m^3 Abwasser verwendet werden. Dadurch kann man ein etwas rascheres Absetzen der ungelösten Stoffe erreichen und außerdem nach meinen Ermittlungen noch 10—15% der gelösten oder pseudogelösten Stoffe — gemessen am Permanganatverbrauch — ausfällen, erlangt aber keinen klaren Abfluß. Nur da, wo man bei einigen industriellen Abwassern mit dem künstlichen biologischen Verfahren (vgl. S. 70ff.) allein durchaus nicht zum Ziele kommt, kann ein Versuch mit chemischer Vorklärung innerhalb der angegebenen Grenzen empfohlen werden. Bei städtischen Abwassern oder auch als alleiniges Reinigungsmittel für industrielle Abwasser ist die chemische Klärung mit Kalkmilch oder Salzen unter allen Umständen zu verwerfen (über Schlammverwertung vgl. S. 76). Nur das sog. Kohlebreiverfahren nach DEGENER, bei welchem Salze des Eisens oder der Tonerde in Verbindung mit 1—2 *kg* gemahlener Braunkohle oder 2—3 *kg* gemahlenem Torf auf 1 m^3 Abwasser benutzt werden, verdient deshalb nicht ganz die ungünstige Beurteilung, weil dabei die Schwierigkeiten der Schlammbeseitigung (vgl. S. 78) leichter überwunden werden, zumal auch bei genügend großem Zusatz von Braunkohle oder Torf ein etwas größerer Prozentsatz der gelösten Stoffe mit ausgefällt wird. Bei Prüfung mehrerer Anlagen (in Tegel und Reinickendorf) konnte ich jedoch ein befriedigendes Resultat bezüglich Fäulnisfähigkeit der Abflüsse nicht feststellen. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß von anderer Seite günstigere Beobachtungen bezüglich Beseitigung der Fäulnisfähigkeit gemacht wurden[1], doch muß das ganze Verfahren für städtische Abwasser heute als überholt angesehen werden.

Bei der biologischen Reinigung der Abwasser unterscheidet man zwischen natürlichem und künstlichem Verfahren. Zu dem ersteren rechnet man die Reinigung auf Rieselfeldern, durch intermittierende Bodenfiltration, durch Untergrundberieselung und in Fischteichen. Im weiteren Sinne kann man auch die Selbstreinigung der Flußläufe (vgl. S. 82) zu den natürlichen biologischen Reinigungsverfahren für Abwasser rechnen. Bei den künstlichen Verfahren leitet man die Abwasser entweder frisch oder nach vorausgegangener Ausfaulung auf große Körper, die mit Schlacke, Koks oder ähnlichen Materialien gefüllt sind, wobei die Durchlüftung dieser Körper eine ausschlaggebende Rolle spielt. Besonders beachtenswert ist die neueste Abart der künstlichen biologischen Verfahren, die als belebtes Schlammverfahren mit Recht den älteren Ausführungsarten in vielen Fällen vorgezogen zu werden verdient (vgl. S. 72).

Die Reinigung der Abwasser auf Rieselfeldern bewirkt man dadurch, daß man geeignetes Land unter solchen Bedingungen mit dem Abwasser überschwemmt oder überstaut, daß ein oberirdisches Ablaufen des letzteren unmöglich ist und dadurch ein Versickern in den Untergrund herbeigeführt wird. Dieses Versickern erfolgt je nach der Beschaffenheit des Untergrundes, der Art des Rieselns, der Jahreszeit, dem Klima und mancherlei Umständen anderer Art in mehr oder weniger kurzer Zeit. Dabei werden die ungelösten Bestandteile sowie ein großer

[1] SCHURY und BUJARD, Der Torfbreiklärversuch der Stadt Stuttgart in der Kohlebreikläranlage zu Tegel bei Berlin. Mitteilungen der Landesanstalt für Wasserhygiene. Berlin 1907, H. 8.

Teil der Mikroorganismen durch einfaches Abseihen zurückgehalten, ein Teil der gelösten, namentlich die landwirtschaftlich wertvollen Stoffe, Ammoniak, Phosphorsäure, Kali, werden ferner durch gewisse Bestandteile des Bodens gebunden und somit ebenfalls von dem in den Untergrund versickernden Abwasser getrennt. Die Ausnutzung der vom Boden zurückgehaltenen bzw. gebundenen Pflanzennährstoffe, sowie die Möglichkeit, das Rieselland dauernd aufnahmefähig zu erhalten, sucht man durch Bebauung des letzteren mit Gräsern, Feldfrüchten, Gartengewächsen oder Bäumen zu erreichen. Während ihrer Wachstumszeit vermögen diese Pflanzen auch unmittelbar aus den Abwassern Nährstoffe aufzunehmen. Nicht jeder Boden kann mit Erfolg als Rieselland benutzt werden. Zunächst sind hierzu nur Mineralböden brauchbar und unter diesen wieder nur diejenigen, welche eine genügende Durchlässigkeit für Wasser und Luft besitzen, ohne jedoch gleichzeitig völlig verarmt an Humus zu sein. Demgemäß ist z. B. schwer durchlässiger Tonboden sehr wenig brauchbar. Humoser, mittelfeiner Sandboden mit schwachem Lehm- oder auch geringem Tongehalt, dabei aber durchlässigem Untergrunde gibt das geeignetste Rieselland. Allerdings kann man auch völlig sterilen Dünensand in Nutzung nehmen, wie das Beispiel von Danzig lehrt; ein geregelter Betrieb ist hier indessen erst dann möglich, wenn sich nach einigen Jahren durch die verwesenden Pflanzenreste ein gewisser Humusgehalt eingestellt hat. Außer den Moorböden sind auch ausgesprochene Ton- und Lehmböden für den Rieselbetrieb ungeeignet. Nach ROHLAND (Die Tone. A. Hartleben, Wien, 1909) soll das auf den hohen Gehalt dieser Bodenarten an kolloiden Substanzen zurückzuführen sein, welche nach genügender Wasseraufnahme ein solches Quellungsmaximum aufweisen sollen, daß sie für Wasser und die darin gelösten organischen Substanzen nicht mehr aufnahmefähig sind. Diese kolloiden Substanzen werden koaguliert, wirken wie Leim oder Kleister und verhindern so ein weiteres Eindringen von Wasser in den Boden. So verlieren solche Böden die Diffusionsfähigkeit und werden fast ganz undurchlässig.

Bei der Auswahl von Rieselfeldern ist vornehmlich zu beachten:

1. Ob genügend große zusammenhängende Ländereien unter möglichster Vermeidung umständlicher Enteignungsverfahren zu angemessenen Preisen zu haben sind,

2. ob diese Ländereien sich nach sorgfältiger physikalischer, chemischer und insbesondere geologischer Untersuchung als zum Rieselbetrieb geeignet erweisen,

3. ob dieselben in genügender Nähe der Hauptsammelstelle für das Abwasser (Hauptpumpstelle, Zentralpumpstation) liegen,

4. ob sie ihrer Höhenlage nach für den Pumpen- oder Luftdruckbetrieb nicht zu ungünstig gelegen sind,

5. ob eine gesicherte Entwässerung vorhanden ist oder mit Hilfe der aufzuwendenden Geldmittel geschaffen werden kann. Es muß eine mindestens hochwasserfreie Lage, besser noch eine geringste Grundwassertiefe von 1—1,5 *m* unter der Oberfläche vorhanden sein. Durch die Entwässerung dürfen benachbarte Gebäude oder Grundstücke nicht geschädigt werden. Von Wert ist es ferner noch, daß

6. das Rieselland möglichst seitab von den großen Verkehrsstraßen und in angemessener Entfernung von Wohnorten liegt, damit Beschwerden über Belästigungen durch die Rieselfelder möglichst vermieden werden,

7. genügende Erweiterungsfähigkeit für ein später etwa eintretendes Bedürfnis nach größerer Rieselfläche vorliegt,

8. eine mäßige Neigung des Geländes vorhanden ist, da ganz ebenes Land in der Regel für die Entwässerung und zu welliges Land für die Einebnung und Anpassung an die Berieselung Schwierigkeiten macht.

Führen die Untersuchungen zu günstigen Ergebnissen, so ist das Gelände in zweckmäßiger Weise vorzubereiten und gleichzeitig eine gründliche Kalkung des Bodens vorzunehmen, sofern dieser nicht von Natur reichliche Mengen von Kalk enthält, was wohl nur ganz ausnahmsweise der Fall sein dürfte. Das Abwasser

enthält stets Chlornatrium, welches den Boden rasch entkalkt und ihm damit die Fähigkeit nimmt, höchste und gute Ernten hervorzubringen. Durch eine Kalkung mit etwa 4000—6000 *kg* Ätzkalk auf 1 *ha* wird, abgesehen von der Zufuhr genügender Kalkmengen zur Nahrung für die Pflanzen, erreicht, daß

a) eine rasche Umbildung der stickstoffhaltigen Stoffe in Salpetersäure (Nitrifikation) erfolgt,

b) die Oxydation und Umsetzung der organischen Stoffe des Abwassers, welche der Boden aufgenommen hat, in hohem Maße befördert und die entsprechende Mineralisierung und Vorbereitung zur Bildung von Planzennahrung beschleunigt wird,

c) bei stark eisenhaltigen Bodenarten der reichlichen Lösung (und Ausscheidung) des Eisens, welche in solchen Fällen namentlich bei Beginn der Berieselung stark zu erwarten ist, wenigstens etwas entgegengewirkt und der Boden entsäuert und fruchtbarer gemacht wird.

Die Kalkung muß nach einigen Jahren stets wiederholt werden. Namentlich ist dies erforderlich, wenn ein vorher geklärtes Abwasser zur Rieselung benutzt wird.

Die Aptierung des Geländes ist je nach der Nutzungsart, welche sich in der Regel nach dem natürlichen Gefälle richtet, sehr verschieden. Die am stärksten geneigten Flächen werden in der Regel in sog. Hanganlagen als Wiesen benutzt. Sie bestehen aus einzelnen Stücken von 10—30 *a* Größe, welche hangartig in einem und demselben Gefälle geneigt sind. Das Abwasser fließt aus den Zuleitungsgräben zunächst in wagrechte Staugräben, welche an der höchstliegenden Seite der einzelnen Stücke entlang geführt werden. Diese Staugräben läßt man überlaufen, wodurch die ganze Wiese gleichmäßig überschwemmt wird.

Weniger geneigte Flächen werden zu Horizontalanlagen hergerichtet. Diese bestehen aus stufenförmig angelegten Stücken von je 25—40 *a* Größe, welche vor der Bestellung in der Regel in einzelne Beete von 1 *m* Breite und 20—30 *m* Länge geteilt werden. Zwischen je 2 solcher Beete legt man etwa 30 *cm* tiefe Furchen an. Während des Pflanzenaufwuchses werden diese Furchen bis zu $^2/_3$ der Beethöhe aus den Zuleitungsgräben mit Abwasser angefüllt; im Winter dagegen werden diese Anlagen einfach überstaut. Ebenso werden Kulturflächen, welche nicht in Beete eingeteilt sind, wie z. B. die Obstbaumschulen, überstaut. Mehr oder weniger völlig ebene Flächen werden als Einstaubecken eingerichtet, welche namentlich zur Unterbringung des Abwassers im Winter bei andauerndem Frost benutzt werden. Die Einstaubecken sind je nach den örtlichen Verhältnissen von sehr verschiedener Größe. Auf den Berliner Rieselfeldern hat man solche von 2—9 *ha* Größe. Sie dürfen einerseits nicht so umfangreich sein, daß das durch die Einlaßschieber auf der einen Seite eintretende Abwasser versickert, ehe es die vom Schieber entferntesten Stellen erreicht hat, müssen aber andererseits doch groß genug sein, um eine regelrechte landwirtschaftliche Bestellung zu ermöglichen. Man umschließt sie mit etwa 1 *m* hohen und 4—6 *m* breiten Erddämmen. Sobald bei Eintritt anhaltenden Frostes ein eigentliches Rieseln nicht mehr möglich ist, wird das Abwasser in die Einstaubecken bis zu 50—75 *cm* Höhe eingelassen. Das muß selbstredend geschehen, ehe der Frost tief in den Boden eingedrungen ist, weil sonst bis zum Eintritt des Tauwetters ein Versickern in den Untergrund nicht stattfinden würde, was andernfalls jedoch selbst dann erfolgt, wenn das Abwasser oberflächlich mit einer Eisschicht bedeckt ist.

Selbst der leichteste und durchlässigste Sandboden muß, wenn er als Rieselland benutzt werden soll, zuvor mit Entwässerungsvorrichtungen durch Rohre (Drainage) oder doch wenigstens durch offene Gräben versehen werden. Letztere allein genügen wohl nur ganz ausnahmsweise bei außerordentlich durchlässigem Boden. In den weitaus meisten Fällen ist das Legen von Rohren unumgänglich nötig, zumal durch sie nicht nur eine geregelte Entwässerung erreicht, sondern auch eine Verschlechterung des Grundwassers im weiteren Umkreise verhindert werden soll.

Diese Rohre bestehen auf den Berliner Rieselfeldern aus unglasiertem Ton und haben eine Weite von 5—8 *cm*. Aus ihnen wird das Wasser durch Sammelrohre von 12—15 *cm* Weite den Vorflutgräben zugeführt, welche es nach den öffentlichen Wasserläufen leiten. Die Rohrstränge liegen meist $1^1/_4$—2 *m* tief. Bestimmend für die Tiefanlage ist einerseits die Erzielung des nötigen Gefälles zur Ableitung des Wassers in der gewünschten Richtung und andererseits die Gewinnung eines möglichst hohen Erdfilters.

Eine unausgesetzte Benutzung der Rieselflächen ist ebensowenig zulässig wie eine Überlastung bezüglich der Abwassermenge. Die Ruhepausen sollen mindestens das 4fache der Benutzungszeit betragen. Die im übrigen auf 1 *ha* zu reinigende Abwassermenge hängt in erster Linie ab von der Art der Ausnutzungsfähigkeit des Bodenvolumens. Es leuchtet ein, daß Bodenarten mit einer nutzbaren Tiefe bis zu 1 *m* unter sonst gleichen Verhältnissen leistungsfähiger sind, als bei z. B. nur 0,60 *m* nutzbarer Tiefe. Im Mittel werden auf je 1 *ha* Rieselland in Berlin bei 1,4 *m* Wässerungshöhe die Abwasser von 275, in Paris dagegen bei nahezu 5 *m* Wässerungshöhe diejenigen von 400 Einwohnern gereinigt. Natürlich spielt auch die Beschaffenheit der Abwasser, ihre Konzentration und ihr Gehalt an ungelösten Stoffen dabei eine Rolle. So hat man die Abwasser von Charlottenburg vor der Rieselung teilweise einer Vorreinigung unterzogen. Das soll der Grund dafür sein, daß man den dortigen Rieselfeldern auf je 1 *ha* die Abwasser von 1200 Einwohnern zuleiten darf.

In hygienischer Hinsicht muß auf Grund der praktischen Erfahrung gesagt werden, daß gut angelegte und zweckmäßig bewirtschaftete Rieselfelder hinreichenden Schutz gegen die Verschleppung oder Übertragung der etwa in den Abwassern vorhandenen pathogenen Keime bieten (vgl. S. 78). Im übrigen muß das Rieselverfahren unter allseitig günstigen Voraussetzungen als das in den meisten Fällen geeignetste und insbesondere auch in volkswirtschaftlicher Hinsicht[1] empfehlenswerteste Reinigungsverfahren bezeichnet werden. Rieselfelder zur Reinigung städtischer Abwasser sind unter anderm angelegt in Berlin, Charlottenburg, Königsberg, Danzig, Breslau, Magdeburg, Braunschweig, Freiburg (Breisgau), Darmstadt, Dortmund, Pforzheim. Nur das Fischteichverfahren nach HOFER (s. u.) ist dem Rieselverfahren in volkswirtschaftlicher Hinsicht gleichwertig.

In bezug auf die Reinigung der Abwasser ist die sog. intermittierende Bodenfiltration den Rieselfeldern nahezu gleichwertig. Auch hierbei werden die Abwasser durch gewachsenen Boden filtriert, doch unterbleibt dabei jede oder doch nahezu jede landwirtschaftliche oder gärtnerische Nutzung des Bodens. Wenngleich auch bei diesem Verfahren Ruhepausen für den Boden durchaus erforderlich sind, so kann man doch auf derselben Fläche erheblich größere Abwassermengen reinigen. Das Verfahren hat in Deutschland durchaus noch nicht die ihm unter gewissen Voraussetzungen (verhältnismäßig verdünnte Abwasser, geeignete Boden- und Geländeverhältnisse) gebührende praktische Beachtung gefunden. Eingeführt ist es unter anderm in Fürstenwalde, Luckenwalde, Stellingen-Langenfelde[2], Celle (Hannover).

Ein in technischer wie wirtschaftlicher Hinsicht hervorragendes Verfahren ist die Abwasserreinigung in Fischteichen nach HOFER. Dieser hatte beobachtet, daß es nicht so sehr Bakterien sind, welche die sog. Selbstreinigung der Flüsse (vgl. S. 82) bedingen, sondern ungeheure Mengen kleinerer Tiere (Regenwürmer, Aufgußtierchen, Moostierchen, Krebse, Insekten u. s. w.), die wiederum einer Anzahl Fischen, darunter unserem Hauptnutzfisch, dem Karpfen, als Nahrung dienen. Er kam infolgedessen auf den Gedanken, diese sog. Selbstreinigung auszunutzen, um die Schmutzstoffe in den Abwassern auf dem Umwege durch Bakterien und niedere Tierwelt in Fischfleisch umzuwandeln. Zu diesem Zweck legte er Fischteiche zunächst in

---

[1] Näheres darüber vgl. J. H. VOGEL, Die Verwertung städtischer Abfallstoffe. Berlin 1896, S. 293.

[2] Eine eingehende theoretische und praktische Würdigung und detaillierte Beschreibung des Verfahrens gibt DUNBAR, a. a. O. S. 291—364.

kleinerem Umfange an zur Reinigung der Abwasser aus Krankenhäusern, Irrenanstalten, Klöstern, Gefangenenanstalten u. s. w. Nachdem sich hier herausgestellt hatte, daß sein Verfahren grundsätzlich richtig war, konnte er im Jahre 1911 dazu übergehen, eine Versuchsanlage für die Abwasser einer größeren Stadt zu errichten, wozu sich ihm in Straßburg (Elsaß) Gelegenheit bot. Diese Anlage umfaßte eine Fläche von 2 *ha*, in welcher die Abwasser von 4000 Menschen untergebracht wurden. Dazu waren gewisse Bedingungen im Bau der Teiche und in der Verdünnung der Abwasser zu erfüllen, um Fäulnis zu verhindern; denn faulende Substanzen sind das gefährlichste Gift für die kleinen Lebewesen, die in den Teichen arbeiten. Sonnenlicht und Sauerstoff sind die wirksamsten Unterdrücker der Fäulnis, darum dürfen die Teiche nicht zu tief angelegt werden, damit die Sonnenstrahlen möglichst bis zum Grunde des Wassers eindringen können; darum müssen die Teiche auch mit Unterwasserpflanzen besetzt sein, die reichliche Mengen Sauerstoff abgeben. Ferner müssen die Abwasser auch richtig verdünnt sein, damit die Kleintierwelt nicht darin erstickt. Es muß also genügend reines Wasser verfügbar sein, um die Teiche zum ersten Male füllen zu können und um die Abwasser mindestens auf ihre doppelte Menge zu verdünnen. Auch müssen diese an vielen Stellen eingeleitet werden, und der Teich muß eine länglich-rechteckige Form erhalten, damit sich keine toten Winkel bilden können. In dieser jahrelang betriebenen Versuchsanlage ist niemals Fäulnisgeruch, über den sich die Anwohner auch sofort beschwert hätten, beobachtet worden. Die Selbstreinigungskraft der Teiche erwies sich als eine ganz vorzügliche. Das Abwasser, welches noch mit 50% der Schweb- und Sinkstoffe beladen in die Teiche eintrat, war beim Auslaufe so klar, daß es eine Durchsichtigkeit von 2 *m* aufwies, was gutem Bachwasser entsprach. Die gelösten zuckerartigen Stoffe waren vollständig verschwunden, die stickstoffhaltigen bis auf 20%. Dieser Rest war aber nicht fäulnisfähig, so daß die gereinigten Abwasser ohne Bedenken jedem Wasserlaufe zugeführt werden konnten. Ebenso deutlich war die Abnahme der Bakterien; während davon beim Einlaufe in 1 cm^3 durchschnittlich 10 Millionen gezählt wurden, waren sie beim Ablaufe auf 5000—10000 reduziert. Auch mit den wirtschaftlichen Ergebnissen konnte man zufrieden sein. Die Teiche wurden besetzt mit Karpfen, Schleien und Regenbogenforellen. In einem Jahre wurde ein Gesamtzuwachs von 10 Zentner auf 1 *ha* erzielt. Die Karpfen waren mit einem Durchschnittsgewicht von $^1/_2$ *kg* im Frühjahre eingesetzt und mit einem Gewichte von 2—3 *kg* im Herbste abgefischt worden. Aber nicht nur Fischfleisch lieferten die Teiche. Wenn auch die Unterwasserpflanzen ein wichtiges Glied in dem ganzen Betriebe bilden, so gilt das nicht von den Pflanzen, die über das Wasser ragen oder auf dem Wasser schwimmen. Solche stellten sich aber bald in und an den Teichen ein, und vor allem waren es die Wasserlinsen, die bald die ganzen Teiche überzogen, das Wasser von Licht und Luft absperrten und dadurch eine ernstliche Gefahr für das ganze Verfahren wurden. Um die Linsen nun zu entfernen, wurden Pekingenten in die Teiche gelassen, die schnell damit aufräumten, aber dabei selbst ohne weitere Fütterung so stattlich heranwuchsen, daß sie ebenfalls eine gute Einnahmequelle wurden, indem jährlich auf 1 *ha* 4—5 Zentner solcher Enten verkauft werden konnten. Eine dritte Einnahmequelle stellte das Gras dar, welches auf den Teichdämmen üppig heranwuchs und als Futter für Kaninchen diente. Als besonderen Vorzug seines Verfahrens gegenüber Rieselfeldern (vgl. S. 65) wies Hofer darauf hin, daß letztere nur auf durchlässigem Boden betrieben werden können, während sich Fischteiche auf allen Böden anlegen lassen. Ferner können im Mittel auf 1 *ha* Rieselfeld nur die Abwasser von 200 Personen geleitet werden, während Fischteiche die 10fache Menge verarbeiten. Hofer ist nicht dazugekommen, sein Verfahren selbst in allen Einzelheiten zu beschreiben und zu begründen. Es war das, wie er mir 1913 schrieb, seine Absicht. Ehe es jedoch dazu kam, raffte ihn der Tod hinweg. Sein Werk wurde aber von seinen Mitarbeitern fortgesetzt.

Ermuntert durch die guten Erfolge der Straßburger Versuchsanlage sind bereits zahlreiche Abwasserfischteiche angelegt, so in Amberg, auf den Truppenübungsplätzen Ludwigswinkel (Pfalz) und Grafenwöhr, in etwa 1 Dutzend anderen Orten und neuerdings (1926) in großem Ausmaß in München. Das Münchener Abwasser eignet sich deshalb ganz besonders zur Reinigung in Fischteichen, weil es durch Grundwasser und Stadtbäche sehr verdünnt ist. Man rechnet dort im Durchschnitt mit 644 *l* für Person und Tag gegen 100—350 *l* in andern Städten (vgl. S. 48). Durch Sandfang und Vorklärbecken werden zunächst rund 70% der absitzbaren Stoffe abgeschieden. Dann gelangt das so vorgereinigte Abwasser nach weiterer Verdünnung mit der 2—5fachen Menge Reinwasser in die Fischteichanlage, nachdem das Mischwasser zuvor hochgepumpt und dann beim Abfallen durch die Luft reichlich mit Luftsauerstoff angereichert ist. Die Fischteiche umfassen insgesamt eine Fläche von rund 230 *ha*. Sie werden mit Karpfen besetzt und sollen auf je 1 *ha* nach den Erfahrungen in Amberg neben reichlichen Mengen Entenfleisch jährlich rund 500 *kg* Karpfen liefern, ein Beweis für den großen Nahrungsreichtum, da man in gewöhnlichen Fischteichen sonst nur mit 100 bis höchstens 200 *kg* Zuwachs rechnet. Eingehend beschrieben ist die Münchener Anlage von A. SCHILLINGER[1]. Aus seinen Ausführungen sei hier noch mitgeteilt, daß Befürchtungen, die Fische könnten durch den Aufenthalt in dem verdünnten Abwasser einen schlechten Geschmack annehmen, völlig unbegründet sind. Die Reinigung der Abwasser in den Fischteichen geht so weit, daß die abfließenden Wasser sich in der chemischen Zusammensetzung, im Gehalt an Bakterien und in den äußeren Eigenschaften kaum von gewöhnlichem, nicht verunreinigtem Bachwasser unterscheiden. Angesichts so hervorragender Ergebnisse bezüglich der Reinigung und der Ausnutzung der in den mechanisch vorgereinigten Abwassern enthaltenen gelösten und ungelösten Stoffe, verdient das Fischteichverfahren überall da den Vorzug, wo die Geländeverhältnisse einigermaßen günstig sind und sich die Zuführung von Frischwasser zur Verdünnung des Abwassers ohne erhebliche Kosten ermöglichen läßt.

Auf die Möglichkeit einer andern Art der Verwertung der in den Abwassern enthaltenen Stoffe als Fischnahrung macht neuerdings F. SIERP aufmerksam. Gelegentlich einer Schilderung der Abwasserreinigung mit belebtem Schlamm auf der Kläranlage Essen-Rellinghausen[2] (vgl. darüber S. 74) weist er darauf hin, daß solcher Schlamm überaus reich an Tierleben ist, beginnend mit reichem Bakteriengehalt (vgl. S. 73), aus welchem sich dann ohne weiteres die biologische Entwicklung der von diesen Bakterien lebenden höheren Organismen, wie z. B. Rotatorien, Infusorien, Paramaecien, Vorticeleen u. s. w. ergebe. Später komme es dann auch zur Bildung von Flohkrebsen. Dieser Gehalt an organischer Fischnahrung lasse demnach den belebten Schlamm sehr gut zur Verwendung als Fischfutter in Fischteichen geeignet erscheinen. Neben Karpfen und Schleien komme ein Besatz solcher Fischteiche mit Aalen in Betracht, die als Schlammfresser den stark organischen Schlamm sicher bevorzugen würden. Ich halte diesen Hinweis für ganz besonders beachtenswert, zumal die so lästige, stets große Kosten bedingende Schlammfrage dadurch mit einem Schlage gelöst wäre, und bin von der erfolgreichen Durchführbarkeit bei Mitwirkung von Fischereisachverständigen voll überzeugt, weshalb ich hier die besondere Aufmerksamkeit darauf lenke.

Bei den künstlichen biologischen Verfahren wird das Abwasser nicht durch gewachsenen Boden filtriert, sondern durch künstlich aufgeschichtete, grobkörnige Materialien (Koks, Schlacken, Steinkohlen, Ziegelsteinbrocken u. a. m.) geleitet bzw. in diesen in noch zu beschreibender Weise behandelt. Die aus diesen Materialien hergestellten Körper werden „biologische Körper" genannt. Die vielen

[1] Vom Wasser. Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, 1927, S. 91.
[2] Vom Wasser. Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, 1927, S. 114.

bestehenden Ausführungsarten fallen alle unter die beiden grundsätzlich voneinander verschiedenen Formen, welche man als „Füllverfahren" bzw. „Tropfverfahren" bezeichnet. Bei ersteren baut man „Füllkörper", bei letzteren „Tropfkörper". Beide Verfahren müssen zwar an sich als gleichwertig angesehen werden, jedes derselben hat auch seine besonderen Vorzüge, aber in der Praxis zog man jedoch das Tropfverfahren vor und baute das Füllverfahren nur noch, wenn besondere örtliche Verhältnisse oder auch die Art des Abwassers das wünschenswert machten. Mit der künstlichen biologischen Reinigung der Abwasser erreicht man in physikalischer und chemischer Hinsicht genau dasselbe, wie mit den natürlichen biologischen Verfahren. Man entfernt die mit den mechanischen Verfahren (vgl. S. 63) nicht zu beseitigenden Mengen Feinschlamm bis auf Spuren (leichter Schleier) vollständig und führt die organischen fäulnisfähigen Stoffe in einfachere Körper über, wobei dem Abwasser jede Fäulnisfähigkeit genommen und sein Sauerstoffverbrauch (Permanganatverbrauch) um 60—70% oder mehr verringert wird. Das erreicht man nach möglichst weitgehender mechanischer — seltener chemischer — Vorreinigung, indem man beim Füllverfahren die Füllkörper mit dem vorgereinigten Abwasser bis zur Ausfüllung des gesamten Porenvolumens schnell anfüllt, das Abwasser einige Zeit (1—2^h) darin stehen und es dann wieder ablaufen läßt, was ein gleichzeitiges Durchsaugen von Luft zur Folge hat. Die Füllkörper müssen dann mehrere Stunden (2—4^h) leer stehen, ehe man sie wieder benutzt (Lüftungsperiode), während welcher Zeit sie noch begierig Luft aufnehmen, was man durch zweckmäßige Bauart weitgehendst zu fördern hat.

Beim Tropfverfahren läßt man das Abwasser fortgesetzt durch die Körper hindurch tropfen. Dabei kommt es auf möglichst feine Verteilung des Abwassers in einzelne Tropfen an, die regenförmig auf den Körper und dann in diesem von einem Stück des Körpermaterials auf das andere fallen, bis sie sich im tiefsten Punkte des Körpers wieder zu dem abfließenden gereinigten Abwasser vereinigen. Das Durchtropfen des Abwassers durch den Körper vollzieht sich innerhalb weniger Minuten. Es wirkt auf den Laien geradezu verblüffend, wenn er das oft stark faulige, übelriechende Abwasser auf den Tropfkörper fallen und es nach kurzer Zeit als fast klares, nahezu geruchloses und jedenfalls seines fauligen Geruches vollständig beraubtes Wasser den Körper wieder verlassen sieht. Bei beiden Verfahren dauert es einige Zeit, bis die Körper sich eingearbeitet haben. Je nach der Jahreszeit, dem Abwasser u. s. w. beträgt die Einarbeitungszeit 1—2 Monate und mehr. Während dieser Zeit bildet sich eine schleimige Haut um jedes einzelne Teilstück (Schlacke u. s. w.) des Körpermaterials. Diese Haut, welche neben Bakterien und andern Organismen auch Enzyme (Diastase, Pepsin u. a. m.) enthält, ist für die erfolgreiche Reinigung ebenso unentbehrlich wie die zahlreichen Lebewesen pflanzlicher und insbesondere tierischer Art, darunter Regenwürmer, Fliegenlarven, Spinnen u. s. w., welche sich zwischen den Teilstücken des Körpermaterials in ungeheurer Menge ansiedeln und übrigens, wie die Schmetterlingsmücke, in der Umgebung gleichzeitig stark belästigend wirken können. Die Kräfte, welche die Reinigung bedingen, unterscheiden sich grundsätzlich nicht von den bei der Selbstreinigung der Flüsse (vgl. S. 82) wirksamen, nur scheint es, als ob der reichlichen Zufuhr von Luftsauerstoff bei der künstlichen biologischen Reinigung größere Bedeutung beizumessen ist. Beim Füllverfahren schickt man das Abwasser je nach seiner Art und dem erwünschten Reinheitsgrade entweder nur durch einen oder auch hintereinander durch mehrere Körper. Man spricht dann von 1stufigen, 2stufigen oder auch 3stufigen Anlagen. Beim Tropfverfahren wendet man in der Regel nur das 1stufige Verfahren an, schickt aber das gereinigte Abwasser hinterher noch durch ein Schönfilter aus Sand, um ihm die letzten Reste ungelöster Stoffe oder richtiger die bei den Reinigungsvorgängen entstandenen unlöslichen humusartigen Stoffe zu nehmen, wenngleich sie nicht mehr fäulnisfähig

sind. Vielfach reinigt man sie auch hinterher statt durch Schönfilter nach dem Rieselverfahren, wozu man bei städtischen Abwassern auf 2500—3000 Einwohner etwa 1 *ha* Land benötigt.

Wie bereits erwähnt, ist schon mit Rücksicht auf die Gefahr einer vorzeitigen Verstopfung der Körper eine möglichst weitgehende Beseitigung der ungelösten Stoffe des Abwassers vor Beschickung der Körper durchaus erforderlich. Vielfach behandelt man das mechanisch mehr oder weniger vorgereinigte Abwasser erst noch in sog. Faulanlagen, in welchen sich der größte Teil des Feinschlammes absetzt und die gelösten organischen Stoffe einer gewissen Zersetzung (Ausfaulung) unterliegen. Faulräume sind so groß anzulegen, daß sie höchstens einmal im Jahre (im Winter) von dem angesammelten Schlamm entleert zu werden brauchen. Letzterer unterliegt während der Lagerung in den Faulräumen einer weitgehenden Zersetzung durch Ausfaulung, wobei ein Teil seiner fäulnisfähigen Stoffe in Lösung oder in Gase übergeführt wird. Nimmt schon dadurch das Volumen des Schlammes ab, so geschieht das in noch höherem Grade dadurch, daß der Schlamm gleichzeitig wasserärmer wird. Er riecht zwar beim Herausbringen aus dem Faulraum infolge des ihm anhaftenden fauligen Abwassers noch faulig, verliert aber diesen Geruch beim Lagern an der Luft sehr rasch und gleicht dann mehr humusreicher Gartenerde als Abwasserschlamm. Dasselbe trifft bezüglich der Schwimmdecken zu, die sich auf dem Abwasser nicht selten bis zu $^1/_2$ *m* Stärke im Faulraum bilden. Die gelösten organischen Stoffe werden unter Auftreten stinkender Fäulnis (Reduktion) in den Faulräumen teilweise abgebaut. Der Permanganatverbrauch nimmt dabei um 25—35% ab. Das ausgefaulte Abwasser wird dann fast immer in Füll- oder Tropfkörpern gereinigt. Unter Umständen kann es jedoch auch ohne weiteres abgeleitet werden. Es wird dann im Vorfluter leichter unschädlich gemacht (vgl. Selbstreinigung, S. 82) als im frischen Zustande. Ein solches Ablassen ausgefaulten, sonst aber nicht gereinigten Abwassers kann jedoch selbst bei großem Wasserreichtum des Vorfluters nur ganz ausnahmsweise da in Frage kommen, wo besonders günstige Verhältnisse unterhalb der Einlaufstelle das zulassen. Ob die vorherige Ausfaulung des nach dem Füll- oder Tropfverfahren zu reinigenden Abwassers angebracht ist oder nicht, muß in der Regel von Fall zu Fall ermittelt werden. Grundsätzlich kann gesagt werden, daß z. B. die meist sehr *konz.* Abwasser aus Schlachthöfen sich nach gründlicher Ausfaulung besser reinigen lassen, während die an Kohlehydraten reichen, leicht zur Säurebildung neigenden Abwasser (z. B. aus Brauereien, Zuckerfabriken, Brennereien, Flachsröstereien, Molkereien u. a. m.) im ausgefaulten Zustande schwieriger bzw. überhaupt nicht mehr nach einem der künstlichen biologischen Verfahren zu reinigen sind. Sie müssen so frisch wie nur irgend möglich auf die Körper (S. 71) geschickt werden.

Als eine technisch und wirtschaftlich offenbar bedeutsame Verbesserung des Füll- bzw. Tropfverfahrens ist die Abwasserreinigung mit belebtem Schlamm anzusehen. THUMM[1] kennzeichnet die Behandlung der Abwasser mit belebtem (aktiviertem) Schlamm sehr treffend als künstliches Humusverfahren oder Kohlebreiverfahren mit Luftzufuhr bzw. als mit Luftzufuhr arbeitendes Nitratverfahren. Das Wesen des Verfahrens besteht darin, daß das Abwasser durch Körper geschickt wird, die aus schwebendem Schlamm bestehen, wobei der Schlamm entweder durch Einblasen von Luft oder durch Rührapparate oder durch eine Kombination beider in Schwebe gehalten wird. Die Reinigung erfolgt in der Weise, daß das fäulnisfähige Abwasser senkrecht die schwebende Schlammschicht durchströmt. Dabei werden die fäulnisfähigen Stoffe von dem Schlamm adsorbiert (angezogen), d. h. infolge Oberflächenenergie festgehalten. Dieser Vorgang ist im wesentlichen ein

[1] Kleine Mitteilungen für die Mitglieder des Vereines für Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung. 1. Jg., Nr. 13 vom Dezember 1925.

physikalischer. Die adsorbierten Schmutzstoffe werden dann durch biologische Vorgänge bei Gegenwart von viel Luftsauerstoff abgebaut, d. h. die biologischen Vorgänge werden durch chemische Reaktion (Oxydation) unterstützt. Der Abbau der adsorbierten Schmutzstoffe hat zugleich eine Regenerierung der Adsorptionskraft der einzelnen Schlammteilchen zur Folge. Die biologischen Vorgänge hat man vermutlich so zu deuten, daß die organischen fäulnisfähigen Stoffe des Abwassers von den im belebten Schlamm in Massen enthaltenen Kleinlebewesen aufgenommen und in lebende Masse (Flöckchen[1]) verwandelt werden. Dadurch werden also die organischen fäulnisfähigen Stoffe des Abwassers aus der gelösten bzw. kolloiden Form in lebende Körpermasse übergeführt, die dann durch Absetzen aus dem Abwasser beseitigt werden kann. Die endgültigen Abflüsse aus solchen Anlagen sind rein und klar, praktisch frei von Schwebestoffen und fäulnisunfähig. Die Keimverminderung pflegt 90% und mehr zu betragen. Das Verfahren ist im wesentlichen in Amerika und England ausgebildet. Über Anlagen in diesen Ländern berichten C. REICHLE und R. WELDERT[2] sehr ausführlich unter Beifügung kritischer Erörterungen über Wesen und Wirkungsweise des Verfahrens sowie von Vorschlägen zu seiner weiteren Verbesserung. Sie kommen zu einer warmen Empfehlung des Verfahrens, betonen aber die Notwendigkeit, in jedem Einzelfall erst die Verhältnisse zu studieren. Die Grundsätze dieses Verfahrens sollen sich nach ihrer Auffassung auch auf vorhandene oder neue biologische Körper anwenden lassen, die dadurch in ihrer Wirkung und Belastung nicht unerheblich gesteigert werden können. KOLKWITZ[3] hat Studien über die Biologie des belebten Schlammes angestellt. Er hat zahlreiche feine organische Flöckchen aufgefunden, welche in ihrer Struktur verhältnismäßig homogen waren. Diese Flöckchen (Kolloidsubstanzen) bedingen nach seiner Auffassung hauptsächlich die Adsorption, d. h. die Reinigung des Abwassers, während den von ihm aufgefundenen Organismen — vornehmlich Stäbchenbakterien, Kokken und Streptokokken — die Rolle der Regeneration, d. h. der Wiederherstellung der Adsorptionskraft des biologischen Schlammes zukommt.

Das Verfahren mit belebtem Schlamm hat gewisse Ähnlichkeit mit den Vorgängen bei der natürlichen Selbstreinigung in Wasserläufen, jedoch nach KOLKWITZ mit dem Unterschiede, daß die Belüftung nicht, wie z. B. in Flüssen und Seen, durch die assimilierende Tätigkeit der chlorophyllführenden Organismen, sondern durch die künstliche Belüftung der Körper bewirkt wird.

In Deutschland ist jetzt die erste derartige Anlage in Essen-Rellinghausen für die biologische Nachreinigung der gesamten Abwasser von täglich 40000 m^3 erbaut. Eine eingehende Schilderung dieser Anlage gibt F. SIERP[4] unter Beifügung der Betriebsergebnisse der ersten Monate. Bemerkt sei hier, daß sämtliche Brunnen dieser Anlage mit Gasfanghauben versehen sind. Das entwickelte Gas wird der städtischen Gasanstalt zugeführt. Nach in München ausgeführten Untersuchungen[5] wurden in der weniger warmen Jahreszeit Jänner bis Mitte Mai 1926 dort aus den Faulbecken auf je 100 m^3 Abwasser rund 0,7—1,0 m^3 eines brennbaren Gases erzielt, dessen Gehalt an Methan zwischen 66 und 84%, an Wasserstoff zwischen 2,7 und 8% schwankte. Der Rest bestand aus Stickstoff und Kohlensäure. In der wärmeren Jahreszeit dürfte die Gasmenge noch größer sein. Wenn sich diese Zahlen auch nicht ohne weiteres auf Anlagen nach dem biologischen Verfahren mit belebtem Schlamm übertragen lassen, so geben sie doch Anhaltspunkte über Art und Menge

---

[1] Vgl. weiter unten die von KOLKWITZ festgestellten Flöckchen und deren Funktion.

[2] Kleine Mitteilungen für die Mitglieder des Vereines für Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung. 2. Jg., 3. Beiheft, 1926.

[3] Ebendaselbst, S. 70.

[4] Vom Wasser. Verlag Chemie, G. m b. H., Berlin W 10, 1927, S. 114.

[5] A. SCHILLINGER, ebendaselbst, S. 101.

des zu gewinnenden Brenngases[1]. Anlagen mit belebtem Schlamm erfordern gegenüber anderen biologischen Reinigungsanlagen (Fischteichen, Tropfkörpern) sehr wenig Platz. Sie sind frei von Geruch und Fliegen und haben völlig klaren Abfluß.

Städtischen Behörden, welche den Bau biologischer Anlagen planen, kann nicht genug empfohlen werden, vor Entscheid die mustergültig eingerichtete und mustergültig geleitete Anlage in Essen-Rellinghausen zu besichtigen. Übrigens können auch viele industrielle Abwasser nach diesem Verfahren gereinigt werden, wie z. B. Molkereiabwasser, Gerbereiabwasser u. a. m. Daß sogar auch Anpassungsfähigkeit an gewisse biologische Gifte möglich ist (phenolhaltige Abwasser), wird an anderer Stelle (S. 60, 61) dargelegt. Empfindlich ist das Verfahren gegen Säure und Öle. In solchen Fällen muß Säure vorher abgestumpft und Öl durch Entölungsanlagen entfernt werden. Bei Abwassern, deren Hauptbestandteil aus Fett besteht (Wollwaschwasser), und bei solchen, die besonders reich an Seife sind, erscheint die Anwendungsmöglichkeit des Verfahrens überhaupt zweifelhaft.

Fast alle Abwasser mit organischen fäulnisfähigen Stoffen können nach einem der vorbeschriebenen biologischen Verfahren so weit gereinigt werden, daß ihnen ihre Fäulnisfähigkeit genommen, daß ihr Permanganatverbrauch, auf filtriertes Abwasser bezogen, um 60—80% vermindert wird und daß sie — praktisch genommen — frei sind von ungelösten Stoffen. Das schließt aber nicht immer aus, daß die so gereinigten Abwasser im Vorfluter noch zu gewissen nachteiligen Veränderungen des Wassers, zum Wachstum von Pilzen und Algen u. a. m. Veranlassung geben, wenn die abgeleitete Abwassermenge sehr groß und der Vorfluter wasserarm ist. Bei ihrer mindestens 10—20fachen Verdünnung kann man aber unter allen Umständen damit rechnen, daß derartige nachteilige Folgen im Vorfluter nicht mehr in überhaupt beachtlicher Menge auftreten. Den nach einem der biologischen Verfahren zu reinigenden städtischen Abwassern können die industriellen Abwasser organischer Art, abgesehen von den oben (S. 49) angegebenen Ausnahmen, zugeleitet werden. Überwiegen in sehr industriereichen Städten diese Abwasser, so ist von Fall zu Fall zu prüfen, ob für einen Teil derselben vor der Einleitung in das städtische Kanalnetz besondere Vorbehandlung erforderlich wird[2]. Ist ein nach einem biologischen Verfahren zu reinigendes Abwasser besonders reich an Fetten und Ölen, insbesondere an Ölen mineralischen Ursprungs, so kann das die Reinigungswirkung nachteilig beeinflussen. Das ist ganz besonders auch bei der Abwasserreinigung mit belebtem Schlamm in Erscheinung getreten. In solchen Fällen empfiehlt sich Einschaltung von Fettfängern oder Ölabscheidern bei der Vorreinigung (vgl. oben S. 63, 64).

Bezüglich der sauren Kocherlaugen aus Papierstoffabriken, die nach dem Sulfitverfahren arbeiten, muß vor der früher vielfach üblichen, nicht selten von Behörden geforderten Neutralisation mit Kalkmilch dringend gewarnt werden. Sie hat sich als vollständig verfehlt herausgestellt. Es ist das darauf zurückzuführen, daß die Kalkmilch in erster Linie mit den organischen Substanzen der Kocherlauge Umsetzungen verschiedenster Art eingeht, ohne die sog. freie schweflige Säure zu binden. Man kann selbst so viel Kalkmilch zusetzen, daß eine ausgesprochen

---

[1] Nähere Angaben über Gasgewinnung aus Faulräumen vgl. L. A. L. WADE, Nutzbarmachung von Gas aus Faulräumen zur Krafterzeugung. *Wasser u. Abwasser* 6, 308. — C. HOMMAN, Verwertung eines Abwassergasbehälters für Beleuchtungs- und Heizzwecke. *Wasser u. Abwasser* **12**, 232. — G. STRASSBURGER, Sumpfgasgewinnung aus dem Abwasserklärschlamm der Abwasserkläranlage Erfurt. *Gesundheitsing.* **1923**, 233. — G. STRASSBURGER und DECKER, Sumpfgase und Kläranlagen und deren Kohlensäuregehalt. *Gesundheitsing.* **1924**, 369. — H. BETHGE, Untersuchungen über die Methangärung des Schlammes. Kleine Mitteilungen für die Mitglieder des Vereines für Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung. 2. Jg., Nr. 4/7. S. 143.

[2] Für alle solche Fälle empfiehlt sich das Studium des ausgezeichneten Werkes: Abwasserbeseitigung von Gewerben und gewerbereichen Städten, von Dr.-Ing. ALBERT SCHIELE, H. 11 der Mitteilungen aus der Königlichen Prüfungsanstalt für Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung zu Berlin, 1909 (932 Seiten).

alkalische Reaktion entsteht, und dann nach einigen Tagen beobachten, daß wieder saure Reaktion eingetreten ist. Will man deshalb die schweflige Säure wirklich chemisch an Kalk mittels Kalkmilch binden, so muß man davon einen ganz gewaltigen Überschuß anwenden, ein Verfahren, das nicht nur viel Geld kostet, sondern auch weitaus in erster Linie die schweren Verunreinigungen mancher Wasserläufe infolge Einleitens von Kocherlaugen an solchen Orten veranlaßt hat, wo nur ein kleiner Bach mit einer zur hinreichenden Verdünnung der Kocherlaugen gänzlich unzureichenden Wassermenge zur Verfügung stand. Durch Vermischung dieser Kocherlaugen mit sämtlichen Waschwassern läßt sich bei Benutzung nicht zu weicher Brauchwasser schon meist nahezu alle Säure neutralisieren. Der Rest ist im Vorfluter jeder Art unschädlich.

Bezüglich der Abwasser aus Zuckerfabriken ist schon oben (S. 55) gesagt, daß sie sich nach einem der biologischen Verfahren nicht reinigen lassen, sobald es sich um ein Gemenge aller in der Zuckerfabrik abfallenden Abwasser handelt, daß aber eine weitgehende Reinigung zu erreichen ist, sobald man von vornherein eine Trennung der Abwasser vornimmt und die Diffusionsabwasser wieder in den Betrieb zurücknimmt. Wo letzteres aus wirtschaftlichen Gründen nicht angängig ist, kann man eine wesentliche Verbesserung dadurch erzielen, daß man die Schnitzelablauf- und Schnitzelpreßwasser (Diffusionsabwasser) nach einem der neuzeitlichen Verfahren vergären läßt und sie dann geeigneter Nachbehandlung unterwirft. Das geschieht z. B. in der Zuckerfabrik Einbeck (Hannover) seit einigen Jahren mit Erfolg nach dem STENZELschen Verfahren (*D. R. P.* 342 040).

Bei diesem wird zunächst ein Teil der Diffusionsabwasser unter Benutzung der Abwärme der Gärung unterworfen. Das vergorene Abwasser wird dann mit seinem Organismus in das übrige kalte Abwasser geleitet. Dadurch wird erreicht, daß die ganze Abwassermenge weiter vergoren wird. STENZEL ging von der Beobachtung aus, daß sich bei der biologischen Reinigung von Zuckerfabrikabwassern durch Vergärung in Teichen oder Bassins eine vollständige regelmäßige Vergärung nicht erreichen läßt. Es ist nämlich zu kostspielig, die Temperaturen des Abwassers zu regeln, aus welchem Grunde die Gärungsorganismen erlahmen oder absterben, sobald infolge Witterungsänderung, besonders starker Kälte oder starker heftiger Winde die Temperatur des Wassers in die Nähe des Gefrierpunktes fällt. Aus diesem Grunde leitet STENZEL zunächst in der vorstehend angegebenen Weise eine energische Gärung ein. Die Temperatur des in der Wärme zu vergärenden Abwassers ist für die Milchsäuregärung auf etwa 40—50° oder für die Hefegärung auf 30—40° zu halten. Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, daß bei konstanter Temperatur von 40—45° für Milchsäuregärung, 30—40° für Hefegärung vergorene Wasser größere Mengen kalten Abwassers in eine weit stärkere Vergärung versetzt, als wenn das kalte Wasser für sich allein der Teichgärung unterliegt. Die Ausführung des Verfahrens geschieht in folgender Weise:

Es sind eine Reihe von Gärkasten bzw. Gärbassins und von Absatzkasten, Bassins oder Teichen vorgesehen. Je nach der zur Verfügung stehenden Abwärme beschickt man nun die mit Heizschlangen, Schnattern u. dgl. versehenen Gärkasten oder Bassins mit dem Abwasser und leitet die Abwärme hinzu. Steht eine große Menge von Abwärme zur Verfügung, so erwärmt man mehr Gärkasten und leitet in dieselben auch größere Mengen von Abwasser, um gleichmäßige Temperatur zu erzielen. Wenn sehr viel Abwärme zur Verfügung steht, kann man auch die Absatzkasten beheizen und auch die nachfolgenden Klärteiche, indem man die warmen Abgase od. dgl. direkt ins Wasser bläst.

Das Verfahren kommt in der in Einbeck durchgebildeten Form wohl nur in Fabriken an größeren Vorflutern in Betracht, wo es sich bewährt. Der Abbau der organischen Stoffe ist nicht so groß, wie bei einem der nachfolgend beschriebenen Verfahren. Ein geringer Rest unzersetzter Eiweißstoffe bleibt bei allen Gärverfahren zurück, der zusammen mit den Kalksalzen organischer Säuren Pilzbildung hervorrufen kann, insbesondere wenn das Wasser des Vorfluters sauerstoffhaltig ist und rasch fließt. Doch läßt sich durch nachfolgende Rieselung dieser Übelstand weitgehend beseitigen.

Bessere Erfolge erzielt man mit dem neuerdings von der Abwasseruntersuchungsstelle Hildesheim ausgearbeiteten Verfahren der doppelten Vergärung mit Zwischenkalkung[1]. Dasselbe ist in den Jahren 1919—1925 entwickelt worden.

Es beruht darauf, daß Pressenwasser bei Temperaturen von 35—45° in Selbstgärung geraten unter Bildung von Milchsäure, Buttersäure und sonstigen organischen Säuren. Bei hohen Temperaturen

[1] Kleine Mitteilungen für die Mitglieder des Vereines für Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung. Jg. 3, Nr. 4—8 vom April—August 1927.

entsteht vorwiegend Milchsäure. Hat die Flüssigkeit im ersten Gärteich einen Sauregehalt von etwa 2 *g* Milchsäure in 1 *l* erreicht, so wird gleichmäßig Kalkmilch zugegeben in Menge von 1‰, bezogen auf das Gewicht der verarbeiteten Rüben. Dadurch werden rund 80—90% der Säure neutralisiert. Durch den gebildeten milchsauren Kalk wird eine Ausflockung von Eiweißstoffen hervorgerufen. Infolge Abstumpfung der freien Säuren kann die Garung in weiteren Nachgärteichen erneut einsetzen. Je nach Größe des aufnehmenden Vorfluters ist eine Nachbehandlung durch Verrieseln erforderlich. Der Permanganatverbrauch, ursprünglich 15 000 *mg/l*, sinkt auf etwa 300—500 *mg/l* herab, der Zucker wird in Kalksalze organischer Säuren verwandelt. Die Eiweißstoffe werden zu rund 80% entfernt. Ohne Nachbehandlung kann das Abwasser bei mangelnder Verdünnung in Vorflutern noch Verpilzungen hervorrufen, weil es noch geringe Mengen an Eiweißstoffen enthält.

Das Verfahren ist unter anderm seit 1923 in der Zuckerfabrik Genthin eingeführt. Durch Vermischung der ausgegorenen Preßwasser mit den Überschüssen an Fall-, Wasch- und Schwemmwassern wurden letztere dort weiter vergoren, daneben traten aber auch schwach faulige Zersetzungen ein. Hier liegt also eine Kombination des Doppelgärverfahrens mit dem STENZELschen Verfahren vor.

Aus dem Doppelgärverfahren wurde von der Abwasseruntersuchungsstelle zu Magdeburg, zusammen mit der Zuckerfabrik Salzwedel 1925/1926 das Gärfaulverfahren entwickelt.

In einem ersten Gärteich wird das Abwasser der Pressen und Diffusionen sauer vergoren, wie beim Doppelgärverfahren. Dann wird so viel Kalkmilch zugegeben, daß eine ganz schwache Kalkalkalität im Abwasser entsteht. Die erforderliche Kalkmenge beträgt rund 2‰, bezogen auf verarbeitetes Rübengewicht. In dem schwach alkalischen Wasser setzt sofort Fäulnis ein, die eine sehr weitgehende Zerstörung aller organischen Substanzen mit sich bringt. Nachbehandlung auf Rieselwiesen, besonders Oberflächenrieselung, ist vorteilhaft. Das nach dem Gärfaulverfahren gereinigte Wasser besitzt nur noch einen Permanganatverbrauch von 80—100 *mg/l*. Das Wasser ist fäulnisunfähig und enthält nur noch Spuren organischen Stickstoffs.

Das Magdeburger Verfahren wurde 1925 zunächst versuchsweise in der Zuckerfabrik Salzwedel geprüft. Der Erfolg war derart, daß dort in der Kampagne 1926 nur nach diesem Verfahren gearbeitet wurde. Die erste Gärung zerstört Zucker- und Stärkestoffe, die anschließende Fäulnis die Eiweißstoffe sowie die aus Zucker und Stärke gebildeten Säuren bzw. ihre Kalksalze.

Die Kosten der biologischen Reinigung sind natürlich je nach der Art des Abwassers und den örtlichen Verhältnissen sehr verschieden. Für städtische Abwasser möge folgende Zusammenstellung aus dem V. Bericht der Königlich englischen Kommission für Abwasserbeseitigung (1908) einen ungefähren Anhaltspunkt geben. Darnach betrugen die jährlichen Kosten der Reinigung[1]:

	Bei Tropfkörpern	Bei Füllkörpern	Bei Landberieselung
für 1 m^3 Abwasser	M. 1,88—2,24	M. 2,53—3,28	M. 1,04—3,21
„ 1 Einwohner	„ 0,97—1,22	„ 1,37—1,80	„ 0,57—1,78

Billiger als alle andern dürfte das HOFERsche Fischteichverfahren werden. Man wird darüber aber erst weitere Erfahrungen aus dem Münchener Großbetriebe abwarten müssen.

Wo es gelingt, das biologische Verfahren mit belebtem Schlamm in Verbindung mit rationeller Verwertung des Überschußschlammes in Fischteichen auszunutzen und das entstehende Brenngas gut zu verwerten, dürfte sich auch dieses im Betriebe billiger stellen als die andern biologischen Verfahren.

Die Beseitigung des bei der Abwasserreinigung gewonnenen Schlammes bietet vielfach sehr große Schwierigkeiten. Zwar ist er als wertvolles Bodenmeliorationsmittel anzusehen, zumal er auch noch gewisse Mengen der wichtigsten Pflanzennährstoffe enthält, aber diese Art restloser Beseitigung des nicht weiter verarbeiteten Schlammes kommt eigentlich nur für Rieselfelder und unter Umständen für biologische Anlagen mit Faulräumen in Betracht, da in den meisten andern Fällen örtliche und wirtschaftliche Hindernisse entgegenstehen[2]. Wo der frische Schlamm auf diese Weise nicht beseitigt werden kann, muß er erst durch Wasserentziehung verarbeitet werden. Das kann bis zu einem gewissen Grade durch Ausbreiten auf durchlässigem

[1] Vgl. Neuere Erfahrungen über die Behandlung und Beseitigung der gewerblichen Abwasser, von J. KÖNIG, Berlin 1911, S. 31.

[2] Vgl. weiter unten S. 77 über die restlose Abnahme frischen Schlammes, noch dazu gegen Bezahlung in Dresden.

Boden erreicht werden. Das Verfahren ist aber mit mancherlei Schwierigkeiten und außerdem mit Belästigungen durch üblen Geruch, Fliegen u. s. w. verbunden. Besser ist schon das Pressen, was vielfach aber nicht ohne Zusatz von Kalk möglich ist, in welchem Falle wiederum das Verbrennen auf Schwierigkeiten stößt. Durch Ausschleudern ist der Schlamm unter Umständen so weit zu entwässern, daß der Wassergehalt bis auf 72,5% heruntergedrückt wurde. Solcher Schlamm läßt sich verfeuern. Eine solche Vorrichtung ist in Harburg a. E. im Betriebe. Auch der entwässerte Schlamm wird am zweckmäßigsten zu Düngezwecken benutzt, doch ist es in den meisten Fällen schwer, dafür von den Landwirten noch Geld zu erzielen. Eine günstige Lösung ist es schon, wenn die Landwirte den entwässerten Schlamm unentgeltlich abholen.

Die Versuche, aus dem Schlamm zunächst das Fett zu gewinnen, sind zwar technisch gelungen, nach den bisherigen Erfahrungen aber wirtschaftlich nur ganz ausnahmsweise dort durchführbar, wo industrielle Abwasser mit großem Fettgehalt (Wollwäschereien) für sich allein oder in städtischen Abwassern doch in großer Menge in Frage kommen. In Kassel hat man in der Vorkriegszeit jahrelang den zunächst gepreßten und dann mit Dampf bis auf 20% Wassergehalt getrockneten Schlamm der gesamten städtischen Abwasser entfettet. Durch Extraktion mit Benzol wurden daraus 8–25% (im Mittel 15%) Fett gewonnen. Für 100 *kg* derartigen Fettes wurde ein Preis von 30 M. erzielt. Der Betrieb ist infolge seiner mangelnden Rentabilität wieder eingestellt. Trotz dieses Mißerfolges errichtete man in Dresden im Sommer 1915 eine Schlammtrocknungs- und Entfettungsversuchsanlage, benutzte dazu aber nicht Benzol, sondern Trichloräthylen, welches gleichzeitig auch den entfetteten Schlamm geruchlos machen soll.

Die Dresdener Entfettungsanlage ist etwa 1 Jahr in Betrieb gewesen. Infolge der durch die Kriegsnot bedingten Verhältnisse nahm nämlich der Fettgehalt so stark ab, daß eine Wirtschaftlichkeit nicht mehr möglich war. Die Anlage ist bis heute noch nicht wieder in Betrieb genommen worden[1], da die Rückstände von den Landwirten im frischen Zustande gegen Bezahlung gern abgenommen werden, also ein Bedürfnis zum Trocknen und Entfetten nicht mehr vorliegt. Bei Beurteilung der Ergebnisse der Dresdener Entfettungsanlage darf aber nicht übersehen werden, daß man dort mit Rücksicht auf den Wasserreichtum der Elbe in der Lage ist, die Abwasserreinigung auf das Durchfließen von Sandfängen, Fettfängen, Grobrechen und Separatorscheiben zu beschränken, während man den Feinschlamm mit ablaufen läßt. Infolgedessen wird nur etwa die Hälfte aller ungelösten Stoffe aus den Abwassern zurückgehalten, die infolge ihrer gröberen Beschaffenheit nur einen Wassergehalt von etwa 82% aufweisen. Von je 100 m^3 dieser Rückstände stammen rund 14 m^3 aus den Sandfängen, 8 m^3 aus der Vorreinigungsanlage und 78 m^3 von den Separatorscheiben. Die Versuchsergebnisse dürfen daher nicht ohne weiteres auf Verhältnisse in Orten an kleineren Vorflutern übertragen werden, schon weil man bei Mitgewinnung des Feinschlammes ungleich größere Kosten für Schlammtrocknung aufzuwenden hat, die Entfettung aber nur nach vorausgegangener Trocknung des Schlammes möglich ist. In solchen Fällen gewinnt man nämlich einen Schlamm mit etwa 92% Wassergehalt, aus dem also zur Gewinnung der gleichen Menge Schlamm von 20% Wassergehalt nahezu die 3fache Wassermenge zu verdampfen ist. Will man nämlich 100 *kg* Schlamm mit 20% Wassergehalt gewinnen, so braucht man dazu entweder 445 *kg* Schlamm mit 82% Wassergehalt, aus welchem 345 *kg* Wasser zu verdampfen sind, oder 1000 *kg* Schlamm mit 92% Wassergehalt, aus welchem 900 *kg* Wasser zu verdampfen sind. Es kommt also alles auf den Wassergehalt des Rohschlammes an.

Auch in Elberfeld ist im Jahre 1913 von einem Konsortium eine Versuchsanlage zur Gewinnung von Fett aus dem Klärschlamm eingerichtet worden. Diese war bis 1917 im Betriebe, wurde dann aber infolge finanzieller Schwierigkeiten außer Betrieb gesetzt. Offenbar ist auch hier die Rentabilität durch die Fettarmut des städtischen Abwassers während der Kriegsnotzeit ungünstig beeinflußt worden. Die Anlage ist inzwischen wieder beseitigt worden.

Während man die Entfettung des Schlammes durchweg immer nur mit Rücksicht auf Haltbarkeit und Transportfähigkeit vorgenommen hat, weil der Absatz des Rohschlammes auf Schwierigkeiten stieß, hat man auch versucht, das direkt aus den Abwassern durch Benutzung von Fettfängern (S. 63, 64) gewonnene Fett um seiner selbst willen weiter zu verarbeiten. Man hat z. B. in einzelnen Häusern, aus deren Küchen besonders fettreiche Abwasser abfließen, wie in Hotels u. s. w., KREMERsche Fettfänger eingebaut und geglaubt, die so gewonnenen sehr fettreichen

---

[1] Gegenteilige Angaben in der Fachliteratur – so z. B. in Rauch und Staub, Juni 1923, Nr. 3/4, S. 5/6, ferner in *Wasser u. Abwasser* 1925, 311 – sind unrichtig.

Massen verwerten zu können. In Frankfurt a. M. ist dies in größerem Umfange zur Ausführung gekommen. Dabei hat sich jedoch ergeben, daß der Masse zu große Mengen leicht fäulnisfähiger Substanzen beigemischt waren, so daß sie rasch in Gärung übergingen, üblen Geruch verbreiteten und das Fett minderwertig machten.

Der Fettfänger nach SCHILLING gestattet, lediglich Fett zu gewinnen, während der Schlamm fortgespült wird. Solche Fettfänger für täglich 10 000 *m*³ Abwasser wurden 1912 auf den Charlottenburger Rieselfeldern aufgestellt. Dieselben waren dort bis Ende 1915 bzw. Anfang 1916 für einen Teil der nach den Rieselfeldern gelangenden Abwasser in Betrieb. Die Ergebnisse sollen bis Anfang des Krieges befriedigend gewesen sein. Dann ließen sie wegen ungenügender Bedienung (Mangel an Personal) nach und lieferten schließlich kein Fett mehr, weil im Abwasser — wie das auch in Dresden beobachtet ist — infolge der Kriegsnöte fast keine Fettstoffe mehr enthalten waren. Die Apparate verfielen und wurden schon vor Jahren beseitigt.

Über die Abnahme des Fettgehaltes während der Kriegszeit kann auf Grund von Mitteilungen aus den Akten der Charlottenburger Rieselfelder noch folgendes mitgeteilt werden:

Der frische Schlamm enthielt vor 1914 im wasserfreien Zustande durchschnittlich 12 *Gew.-%* ätherlösliches Fett gegen 6,1 % im Jahre 1919; die Schwimmschicht enthielt 1915 ebenfalls in wasserfreiem Zustande etwa 28 *Gew.-%* ätherlösliches Fett gegen 9,5 % im Jahre 1919.

Angesichts des fortgesetzten Anwachsens der Städte kann die Abfangung von Fett aus solchen Abwassern, welche auf Rieselfeldern oder in biologischen Körpern gereinigt werden, durchaus empfohlen werden, da dadurch die Reinigung einer größeren Abwassermenge auf derselben Fläche ermöglicht wird, nachdem feststeht, daß das mit technisch gutem Erfolge durchzuführen ist, selbst dann, wenn die Fettgewinnung keinen Gewinn abwerfen oder gar einen geringen Kostenzuschuß erfordern sollte.

Wo eine Unterbringung des gepreßten Klärschlammes für Düngezwecke nicht zu erreichen ist, kommen Verbrennung oder Entgasung in Betracht. Der Gehalt an Trockenmasse sollte für Verbrennungszwecke 40 % betragen, was durch Pressen nicht immer zu erreichen ist, so daß Nachtrocknung an der Luft oder in Trockenanlagen erforderlich wird. Am leichtesten läßt sich der beim Kohlebreiverfahren gewonnene Schlamm verbrennen. In Brünn soll in der Vorkriegszeit eine Beseitigung des Schlammes durch Entgasen mit Erfolg gelungen sein[1]. Bei Beurteilung dieses Verfahrens darf nicht außer acht gelassen werden, daß die Abwasser der Stadt Brünn sehr schlammreich sind, daß ferner der Schlamm sehr stickstoffreich ist und einen außergewöhnlich hohen Gehalt an verbrennlichen Stoffen aufweist, da ihm sehr große Mengen Abwasser aus industriellen Betrieben, insbesondere aus Textilfabriken, beigemengt sind.

Diejenigen Abwasser, welche nach ihrem Ursprunge als infektionsverdächtig anzusehen sind (S. 46—52), müssen unter Umständen einer Desinfektion unterworfen werden. Das gilt insbesondere für die nur auf mechanische oder mechanisch-chemische Weise oder auch nach einem der künstlichen biologischen Verfahren zu reinigenden oder schon gereinigten Abwasser, während man bei ordnungsmäßiger Benutzung an sich brauchbarer Rieselfelder nach den bisherigen Erfahrungen ohne solche Desinfektion auskommen kann, wenngleich die Beseitigung aller pathogenen Bakterien während der Rieselung weder erwiesen ist, noch auch mit Sicherheit angenommen werden kann. Trotz langjähriger Erfahrungen ist bislang aber noch niemals der Ausbruch einer Epidemie auf den Betrieb von Rieselfeldern zurückzuführen gewesen. Städtische Abwasser brauchen im übrigen aber nur desinfiziert zu werden zu Zeiten ausgesprochener Epidemien.

Einzelne pathogene Keime in einem sonst ordnungsmäßig gereinigten Abwasser dürften auch ohne besondere Desinfektion zu erheblichen Bedenken keinen

[1] Vgl. Morast — eine neue Quelle des Reichtums, von Dr. W. SCHWANDT, Leipzig. Berliner Tageblatt Nr. 661 vom 29. Dezember 1912.

Anlaß geben. Für sie gilt vielmehr, was oben (S. 48) über den sich unter den Bakterien abspielenden Kampf ums Dasein gesagt wurde, zumal nach den bisherigen Erfahrungen angenommen werden darf, daß sie sich in den Wasserläufen kaum vermehren können, darin vielmehr schon nach wenigen Tagen absterben. Immerhin wird man angesichts der heutigen Verhältnisse unter allen Umständen daran festhalten müssen, daß jedes Flußwasser von dem Augenblick an, wo es bewohnte Gegenden durchläuft, bis zu seiner Mündung jederzeit als infektionsverdächtig anzusehen ist und deshalb in keinem Falle im rohen Zustande getrunken werden darf. Diejenigen Städte und Ortschaften, welche zur Deckung ihres Trinkwasserbedarfs noch auf Flüsse angewiesen sind (z. B. Magdeburg, Hamburg, Altona, Bremen), haben deshalb für eine sichere Beseitigung etwaiger pathogener Keime Sorge zu tragen. Das läßt sich bei rationeller Anwendung moderner Sandfiltration in der Regel auch ohne Benutzung besonderer Desinfektionsmittel erreichen. Da, wo die Desinfektion der Abwasser wegen ihres infektiösen Charakters vor der Ableitung in Gewässer gefordert werden muß, braucht man die Abwasser durchaus nicht zu sterilisieren. Es genügt vielmehr eine Abtötung der pathogenen Keime, was sicher durch Zusatz von Chlorkalk zu erreichen ist, u. zw. genügt auf je 1 m^3 mechanisch vorgereinigten Abwassers im allgemeinen eine Menge von 0,1 *kg* Chlorkalk, sofern man die Einrichtungen so trifft, daß diese Chlorkalkmenge mindestens 2^h uneingeschränkt einwirken kann. Bei besonders *konz.* Abwassern oder auch bei solchen, welche erhebliche Entwicklung von Schwefelwasserstoff aufweisen, muß man größere Mengen Chlorkalk anwenden, u. zw. bis zu 0,3 *kg* bei 2stündiger Einwirkungsdauer auf 1 m^3 Abwasser. Ist das Abwasser nicht sorgfältigst von der Hauptmenge seiner ungelösten Bestandteile befreit, so verbraucht man größere Chlorkalkmengen. Neuerdings wird mit Recht dem Chlorgas zur Abwasserdesinfektion der Vorzug gegeben. Nach BACH[1] wird auf 1 m^3 Abwasser ausreichende Desinfektion erzielt, wenn man benutzt: 25—30 *g* Chlor bei rohem, ungeklärtem Abwasser mit Fäkalien, 15—20 *g* bei kurz ($^1/_2{}^h$) vorgeklärtem Abwasser, das noch feine Schmutzstoffe enthält, 10—15 *g* bei gut geklärtem Abwasser. Mit den Chlorgaben für die Desinfektion wird auch die Fäulnisfähigkeit und der Gestank des Abwassers beseitigt. Im übrigen ist die genaue Menge für jedes Abwasser durch Versuche festzustellen, wobei gefordert werden muß, daß im Abfluß der Kläranlage noch ein Überschuß von 0,5 *mg/l* Chlor vorhanden ist. Die Einwirkungsdauer soll möglichst $^1/_2{}^h$ betragen.

Als Abschluß der Besprechung über biologische Reinigungsanlagen aller Art sei hier noch der neuzeitlichen Bestrebungen gedacht, Beziehungen zwischen Vogelwelt und Kläranlagen herzustellen, indem man letztere mit geeigneten Bäumen umpflanzt, Bestrebungen, welche einen warmen Förderer in H. HELFER[2] (Berlin) gefunden haben. Bei den Kläranlagen ist in der Regel eine an Individuen reiche Vogelwelt anzutreffen. Ich habe Gelegenheit, oft eine inmitten eines Fichtenwaldes gelegene biologische Kläranlage mit offenen Füllkörpern zu besichtigen und bin immer wieder überrascht über die reiche Vogelwelt, welche ich dort antreffe. Auch solche Singvögel, die in der Gegend sonst überhaupt nicht vorkommen, haben sich dort ständig angesiedelt. Die Kläranlagen mit ihren viele organische Nährstoffe enthaltenden Abgängen und mit ihrer Massenentwicklung niederer Tiere, unter denen besonders die vielen Würmer zu nennen sind, bieten eine vorzügliche Nahrungsquelle für die Vögel, zumal auch noch durch den Geruch zahlreiche Insekten angelockt werden, die ebenfalls den Vögeln willkommene Beute sind. Deshalb empfiehlt es sich sehr, durch Anpflanzungen rings um die Kläranlage herum den

---

[1] *Wasser und Gas* **1923**, 1109—1138.

[2] Vgl. H. HELFER, Vogelschutz und Kläranlagen. Ornithologische Monatsschrift 1914, H. 3, S. 219 und Kleine Mitteilungen für die Mitglieder des Vereines für Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung, 1. Jg., Nr. 3, Februar 1925.

gefiederten Bundesgenossen im Kampfe gegen die Insektenplage günstige Nistgelegenheiten zu bieten, die man bei vorhandenen älteren Bäumen durch sachgemäßes Aufhängen von Nisthöhlen noch vermehren kann. Als Schutzpflanzen empfiehlt HELFER besonders Akazien, Pappeln und Rottannen, neben den eigentlichen Vogelschutzpflanzen, wie Eberesche, Schlehe, Rotdorn, Weißdorn und wilde Rose.

Vogelschutzgehölze bei Kläranlagen dienen rein äußerlich zur Verschönerung, indem sie diese dem Auge des Publikums entziehen, sie bieten bei starkem Wind Schutz vor Verwehungen von Insekten, ebenso von Abwasser bei Benutzung von Sprengern oder dgl., sie vermindern bzw. beseitigen etwaige Geruchsbelästigungen. Als ganz besonderen Vorteil der festen Ansiedlung der Vögel sei schließlich noch die Erhöhung der Ernteerträge in der näheren Umgebung der Kläranlage als Folge der natürlichen Bekämpfung der Insektenplage hervorgehoben.

Reinigung der Abwasser mit vorwiegend anorganischen Stoffen.

Abwasser mit vorwiegend anorganischen Stoffen können nur ganz ausnahmsweise in städtische Kanalnetze eingeleitet werden. Diejenigen, welche Salze der Schwermetalle oder des Magnesiums (Kaliendlaugen) oder des Calciums (Sodafabriken) enthalten, geben zu Ausfällungen Anlaß und damit zu übermäßigen Schlammablagerungen in den Kanälen. Abwasser mit größeren Mengen freier Säuren können die Kanalwandungen zerstören, doch steht ihrer Einleitung in das städtische Kanalnetz in der Regel dann nichts mehr im Wege, wenn sie vorher neutralisiert und von dem dabei ausfallenden Schlamm möglichst weitgehend befreit sind. Die Neutralisation kann mit Kalkmilch vorgenommen werden. Dann ist aber unausgesetzte, sehr sorgsame Kontrolle nötig, da überschüssige Kalkmilch ebenfalls auf städtische Abwasser ausfällend wirkt. Besser ist deshalb da, wo es sich nicht um allzu große Säuremengen handelt, die Neutralisation mit Kalkwasser, mit der gleichzeitig eine weitgehende Verdünnung verknüpft ist. In gleicher Weise werden übrigens auch die Abwasser mit Salzen der Schwermetalle für sich allein gereinigt. Die ausgefällten Metallverbindungen werden dann in Absitzbecken oder -brunnen von der überstehenden Lösung getrennt. Da, wo die wirtschaftlichen Verhältnisse das zulassen, können sie auch ohne vorherige Ausfällung durch eine besondere Rohrleitung den Reinigungsanlagen städtischer Abwasser zugeleitet werden, u. zw. an der Stelle, an welcher die Vorreinigung erfolgt. Sie wirken dann genau so, wie die sog. Chemikalien bei der chemischen Klärung (vgl. S. 64). Das sollte aber nur dann geschehen, wenn ihre Menge relativ gering ist, so daß nicht mehr als etwa höchstens 0,1 *kg* Metall auf 1 m^3 städtisches Abwasser kommt. Auch muß für möglichst gleichmäßige Zuleitung während der 24^h des Tages Sorge getragen werden, was durch Einschaltung von Ausgleichsbassins zu erreichen ist. Abwasser mit freien Säuren können den Wasserläufen unter Umständen auch ohne jede vorherige Neutralisation zugeleitet werden, u. zw. in umso größerer Menge, je höher der Gehalt des Vorfluters an Bicarbonaten des Calciums und Magnesiums ist (vgl. S. 85 und 92). Das Säurebindungsvermögen des Flußwassers ist in jedem Einzelfall vorher festzustellen und darnach unter Berücksichtigung der örtlichen Verhältnisse und des S. 85 Gesagten die Säuremenge zu ermitteln, welche dem Fluß bei der jeweiligen Wasserführung ohne ernstliche Schädigung zugeleitet werden darf. Dabei ist zu beachten, daß mit der wechselnden Wasserführung auch das absolute Säurebindungsvermögen des Flußwassers Schwankungen oft sehr erheblicher Art aufweist. Je geringer die Wasserführung eines Flusses ist, umso größer ist in der Regel die Säuremenge, welche durch eine bestimmte Wassermenge neutralisiert werden kann. Dadurch wird ein gewisser Ausgleich gegenüber der absoluten Abnahme der Wassermenge im Vorfluter geschaffen.

Die Einleitung hat so zu erfolgen, daß eine möglichst rasche Vermischung des sauren Abwassers mit dem Wasser des Vorfluters erfolgt. Unter Umständen kann auch der geringsten Schädigung durch Anlegung einer künstlichen Mischvorrichtnng mit dem Wasser des Vorfluters am Ufer vorgebeugt werden, so daß das Abwasser schon im neutralen oder doch nahezu neutralen Zustand abgeleitet wird.

Abwasser mit Salzen der Alkalien und Erdalkalien können im eigentlichen Sinne nicht gereinigt werden. Ihnen allen (vgl. S. 61, 62) sind gewisse Mengen unlöslicher Bestandteile beigemengt, die man durch Absitzenlassen in großen Becken zurückhält. Besonders wichtig ist das bei den Abwassern aus Sodafabriken, sofern deren Ableitung durch eine längere Rohrleitung erfolgen soll. Man muß sie in solchen Fällen selbst von den letzten Resten Kalkmilch einschließlich der in Lösung gegangenen Kalkmengen durch Einleitung von Kohlensäure (Rauchgase) befreien, weil sonst während der Ableitung in der Leitung infolge Einwirkung der Kohlensäure der Luft kohlensaurer Kalk ausgeschieden und dadurch die Rohrleitung bald verstopft werden würde. Im übrigen gibt es keine wirtschaftlich brauchbare Methode, das Chlorcalcium aus den Abwassern zu beseitigen, ebenso wie es eine solche für die Ausfällung des Chlormagnesiums aus den Kaliendlaugen nicht gibt. Jedem Flußwasser kann allerdings unbedenklich und ohne ernsthafte Schädigung eine gewisse Menge Chlorcalcium oder Chlormagnesium zugeleitet werden. Wird die zugeleitete Menge aber zu groß, so können Nachteile verschiedenster Art (vgl. S. 92) entstehen. Den genannten Fabriken wird von den Behörden deshalb auch in der Regel nur die Ableitung beschränkter Abwassermengen je nach den örtlichen Verhältnissen und der Wasserführung der Vorfluter gestattet, worunter namentlich die für die deutsche Volkswirtschaft so bedeutsame Kaliindustrie seit Jahren schwer zu leiden hat. Alle Bemühungen dieser Industrie, die Kaliendlaugen durch Verfestigung oder sonstige Verarbeitung zu beseitigen[1], sind ebenso aus wirtschaftlichen Gründen gescheitert, wie der wiederholt aufgetretene Plan der Ableitung aller Kaliendlaugen durch eine gemeinsame Rohrleitung nach dem Meere. Letztere stößt aber auch sonst noch auf Schwierigkeiten. Die Abwasser aus den verschiedenen Chlorkaliumfabriken haben nämlich nicht immer die gleiche Zusammensetzung. Sie können gegenseitig ausfällend wirken. So scheidet sich z. B. Chlornatrium aus, sobald Steinsalzlösungen in erheblichen Mengen mit Lösungen des Chlormagnesiums zusammentreffen (*D. R. P.* 205 769, *Kali* **1909**, 60), wodurch mit der Zeit Rohrverstopfungen unvermeidlich werden. Jedes einzelne Kaliwerk könnte derartiges in seiner eigenen Leitung vermeiden; eine Vielzahl solcher Werke mit gemeinsamer Leitung würde dazu aber nicht imstande sein. Weiter ist noch folgendes zu beachten. Dieselben Flüsse, welche die Kaliendlaugen aufnehmen, müssen auch Abwasser mit organischen, fäulnisfähigen Stoffen in einer von Jahr zu Jahr steigenden Menge aufnehmen. Letztere würden möglicherweise bereits in diesen Flüssen einen geradezu unerträglichen Zustand hervorgerufen haben, wenn nicht das Chlormagnesium der Kaliendlaugen hier einen gewissen Ausgleich herbeigeführt haben würde. Dasselbe wirkt nämlich ausfällend auf gelöste und ungelöste organische Stoffe (vgl. S. 64) und hat dadurch erheblich zur Beschleunigung der Selbstreinigung der Flüsse von den ihnen zugeführten Stoffen dieser Art beigetragen (vgl. S. 82). Würden nun den in Frage kommenden Flüssen (Unstrut, Saale, Bode, Leine, Schunter, Oker, Aller, Werra u. a. m.) plötzlich keine Endlaugen mehr zugeleitet werden, so würde damit deren bisherige Förderung der Selbstreinigungskraft dieser Flüsse in Fortfall kommen, was möglicherweise von verderblichen Folgen sein könnte. Es gilt deshalb auch aus diesem Grunde, unter gerechter Würdigung aller Interessen einen ausgleichenden Mittelweg zu finden.

---

[1] Vgl. darüber Über die Nutzbarmachung der Kaliendlaugen. Von Bergassessor Dr. DIETZ. Berlin 1913.

Ableitung der Abwasser in die Gewässer.

Von ganz vereinzelten Ausnahmen abgesehen, in welchen eine restlose Aufarbeitung oder wie in allerdings nur seltenen Ausnahmefällen bei Kaliendlaugen eine Versenkung möglich ist, kommt für die endgültige Beseitigung der Abwasser nur die Ableitung in Gewässer in Betracht. Durch die in den Abwassern enthaltenen Stoffe werden Beschaffenheit und Zusammensetzung der Gewässer je nach der Art und dem Verhältnis dieser Stoffe zur Wassermenge der Flüsse, Bäche, Seen, Teiche u. s. w. mehr oder weniger stark verändert, wodurch die Gebrauchsfähigkeit des Wassers entsprechend beeinträchtigt werden kann. Um dem nach Möglichkeit vorzubeugen, unterwirft man entweder die Abwasser vor ihrer Ableitung einer Reinigung, oder man schränkt die Menge der abzuleitenden Abwasser ein. In dem einen wie in dem andern Falle ist aber eine gewisse Verunreinigung der Gewässer unvermeidlich. Wie bei der Besprechung der verschiedenen Reinigungsverfahren (S. 62 bis 81) gezeigt wurde, ist es durchweg aus technischen und wirtschaftlichen Gründen nicht möglich, die Reinigung der Abwassser so weit zu treiben, daß sie wieder den Reinheitsgrad natürlicher Wasser erlangen. Das ist auch mit Rücksicht auf die noch zu besprechende Selbstreinigungskraft der Gewässer nicht erforderlich, und nach den Grundsätzen des deutschen Zivilrechtes sollen auch die Flüsse, ihrer natürlichen Bestimmung zufolge, zur Aufnahme und Abführung von Abwassern dienen. Die Grenze, welche dabei im Interesse der Reinhaltung der Gewässer nicht überschritten werden darf, läßt sich nicht etwa dahin bestimmen, daß jede Schädigung der unterliegenden Besitzer unterbleiben müsse, selbst dann, wenn diese Schädigung nur infolge eines nicht gewöhnlichen Gebrauches eintritt, den der unterliegende Besitzer von seinem Eigentume macht. Es würde dies zu einer Beschränkung des oberhalb liegenden Besitzers in seinem Eigentumsrechte führen, die diesen in einen ungerechtfertigten Nachteil gegenüber dem den völlig ungehinderten Gebrauch seines Eigentums beanspruchenden Nachbar versetzt. Der letztere muß vielmehr solche Zuleitungen dulden, die das Maß des Regelmäßigen, Gemeingewöhnlichen nicht überschreiten, selbst wenn dadurch die absolute Verwendbarkeit des ihm zufließenden Wassers zu jedem beliebigen Gebrauche irgendwie beeinträchtigt wird. Die Frage, ob und wie weit dieses Maß überschritten ist, läßt sich immer nur nach den tatsächlichen Verhältnissen des Einzelfalles unter Berücksichtigung der Anschauungen der Beteiligten und der Verhältnisse der in Betracht kommenden Gegend beurteilen. Diese Rechtslage hat zur Folge, daß oft sehr weitgehende Verunreinigungen der Wasserläufe geduldet werden müssen, ohne daß die Grenzen des Gemeingebrauches dabei überschritten werden. Noch häufiger aber kommen Verunreinigungen unserer Wasserläufe vor, welche diese Grenzen überschreiten, teilweise bedingt durch unzureichende Reinigung der Abwasser infolge Anwendung mangelhafter Verfahren oder auch infolge ungenügender Ausnutzung an sich brauchbarer Verfahren zum Zwecke der Kostenersparnis, teilweise wiederum bedingt durch Ableitung so großer Abwassermengen, daß sie zur Wassermenge des aufnehmenden Gewässers im schroffen Mißverhältnis stehen. Daraus entstehen oft schwere Nachteile, die noch fühlbarer wären, wenn den Gewässern an sich nicht eine große natürliche Fähigkeit zur Beseitigung der meisten verunreinigenden Stoffe eigen wäre. Man bezeichnet diese Fähigkeit als Selbstreinigung und versteht im engeren Sinne darunter das allmähliche Verschwinden fäulnisfähiger organischer Stoffe durch natürliche Vorgänge. Im weiteren Sinne rechnet man auch die Abstumpfung von Säuren und die Ausfällung oder sonstige Beseitigung gewisser anorganischer Stoffe dazu. Die Selbstreinigung hat in manchen Fällen zur Folge, daß die geschilderten Verunreinigungen sich nur auf einer gewissen Strecke des Wasserlaufes bemerkbar machen, bzw. daß sie in Gewässern mit nur mangelhaftem Abfluß oder ohne jeden Abfluß (Seen, Teiche) nach einiger Zeit wieder verschwunden sind. Wo es sich um organische fäulnisfähige Stoffe handelt, kommt es aber auch vor, daß die Selbst-

reinigungskraft vollkommen und dauernd zerstört wird. In solchen Fällen, die in Deutschland gar nicht so selten sind, hat man es mit einer dauernden Verunreinigung in einem das Gemeingewöhnliche weit übersteigenden Maße zu tun, die nur nach reichlichen Niederschlägen zeitweise etwas gemildert, aber niemals ganz beseitigt wird. Um diese Vorgänge würdigen und beurteilen zu können, muß man über die Kräfte, welche die natürliche Selbstreinigung von organischen fäulnisfähigen Stoffen bedingen, so weit unterrichtet sein, wie das nach dem heutigen Stande unserer Kenntnisse möglich ist. In fließenden Gewässern spielen sich die Vorgänge folgendermaßen ab:

Leitet man einem Flusse, dessen Wasser normale Reinheit besitzt, an einer bestimmten Stelle Abwasser mit organischen fäulnisfähigen Stoffen fortgesetzt in solchen Mengen zu, daß eine dem Auge deutlich wahrnehmbare Verunreinigung des Flußwassers entsteht, aber doch nicht in so großer Menge, daß dadurch das gesamte Flußwasser äußerlich den Charakter des Abwassers anzunehmen scheint, so kann man fast in allen Fällen deutlich auf dem weiteren Laufe des Flusses ein mehr und mehr zunehmendes Verschwinden der Schmutzstoffe beobachten, bis schließlich das Flußwasser dem Auge wieder jenen Grad normaler Reinheit darbietet, den es oberhalb Einleitung des Abwassers aufwies. Chemische und bakteriologische Untersuchungen des Wassers zeigen, daß mit dem sichtbaren Verschwinden der Schmutzstoffe auch eine Abnahme der organischen Substanzen und des Bakteriengehaltes verbunden ist. Das Verschwinden der Schmutzstoffe erfolgt dabei meist auch dann ohne jede Geruchsbelästigung, wenn das Abwasser einen mehr oder weniger starken Fäulnisgeruch aufwies. Wird die Menge des Abwassers im Vergleich zur Wassermenge des Flusses jedoch zu groß, so nimmt man unter Umständen auf weite Strecken nicht nur keine Abnahme der Schmutzstoffe wahr, es kann vielmehr auch zu starker Geruchsbelästigung kommen. Im ersteren Falle haben diejenigen Kräfte, deren Tätigkeit man die selbstreinigende Kraft des Flusses nennt, teilweise einen mit gewissen Oxydationsvorgängen verbundenen Abbau der organischen Stoffe in einfachere Körper unter Umständen bis zur Bildung von Kohlensäure und Wasser bewirkt, teilweise haben sie diese Stoffe in lebende Organismen umgewandelt. Es sind also in der Hauptsache aus den das Wasser verunreinigenden Bestandteilen des Abwassers solche Körper entstanden, welche eine nachteilige Veränderung des Wassers nicht mehr bewirken können. Im letzteren Falle setzte dagegen unter Sauerstoffzehrung die Bildung von Schwefelwasserstoff und andern übelriechenden Gasen ein, Erscheinungen, wie sie unter der Bezeichnung der Fäulnis bekannt sind. Diese Tatsachen sind in ihrer äußeren Erscheinung seit langer Zeit bekannt, und man folgerte daraus ganz richtig, daß zur Vermeidung der geschilderten Fäulniserscheinungen einem Flußlaufe an einer bestimmten Stelle nur eine gewisse beschränkte Menge von organischen fäulnisfähigen Stoffen zugeleitet werden dürfe. Man hatte aber weiter sehr richtig beobachtet, daß dem Flusse nach erfolgter Reinigung von neuem wieder Schmutzstoffe zugeleitet werden können, ohne daß eine Verminderung der selbstreinigenden Kraft des Flußwassers zu beobachten war, so daß er auf längerer Strecke anstandslos, d. h. ohne Auftreten lästiger Fäulniserscheinungen jene Mengen von fäulnisfähigen Stoffen aufnehmen kann, die bei gemeinsamer Einleitung an nur einer Stelle zu der geschilderten Aufhebung der selbstreinigenden Kraft und zum Einsetzen von Fäulniserscheinungen geführt haben würden. Da man wiederholt Untersuchungen über die selbstreinigende Kraft schnellfließender Flüsse anstellte und hierbei zu besonders günstigen Ergebnissen gelangte, da ferner mit der größeren Strömungsgeschwindigkeit auch die Verteilung der Schmutzstoffe im Wasser beschleunigt wird, so glaubte man mit Rücksicht auf die gute Durchlüftung des Wassers solcher Flüsse, die selbstreinigende Kraft sei in der Hauptsache abhängig von einem möglichst hohen Sauerstoffgehalt des Flußwassers, eine Auffassung, welche durch die tatsächlich erfolgenden Oxydationsvorgänge eine

6*

gewisse Stütze fand. Man mußte sich jedoch bald überzeugen, daß zwar nur bei Anwesenheit gewisser Sauerstoffmengen im Flußwasser eine Selbstreinigung erfolgen kann, daß aber durch Oxydation mit Hilfe von Luftsauerstoff jedenfalls nicht zu erreichen war, was sich im Flußwasser in oft erstaunlich kurzer Zeit in scheinbar einfacher Weise abspielt. Es wurde deshalb von manchen Seiten die Behauptung aufgestellt, eine eigentliche selbstreinigende Kraft der Gewässer existiere überhaupt nicht, vielmehr seien es nur Vorgänge rein mechanischer Art, durch welche die optisch und scheinbar auch analytisch nachweisbare Abnahme der Schmutzstoffe erfolge. Als solche Vorgänge nannte man die Verdünnung, die mechanische Zerkleinerung und vor allen Dingen die Sedimentierung. Mit der fortschreitenden Entwicklung der Bakteriologie fand man nun immer wieder, daß der gleich unterhalb der Einleitung von Abwassern oft erstaunlich hohe Gehalt des Flußwassers an Bakterien sehr bald zurückging, u. zw. im ungefähren Verhältnis zu der sichtbaren und analytisch nachweisbaren Abnahme der Schmutzstoffe. Daraus entwickelte sich dann die Lehre von der schmutzzehrenden Tätigkeit der Bakterien. Man nahm an, daß die Selbstreinigung der Wasserläufe in diesem Sinne in der Hauptsache auf biologischen Vorgängen beruhe. Da man bei den Untersuchungen immer wieder auf Bakterien stieß, bei deren Lebenstätigkeit sich ganz bestimmte Spaltungen abspielten (Nitrifikation, Vergärung der Kohlehydrate, Zersetzung des Harnstoffs u. s. w.), so glaubte man, damit die Vorgänge der Selbstreinigung in der Hauptsache erklären zu können, und schrieb der Wirkung des in Wasser gelösten Luftsauerstoffs nur noch untergeordnete Bedeutung bei. Die Abnahme der Bakterien mit der fortschreitenden Selbstreinigung erklärte man mit der durch letztere bedingten Abnahme der Bakteriennahrung. Diese Lehre ist in Deutschland für die Einleitung von Schmutzwassern, insbesondere von städtischen Abwassern in öffentliche Wasserläufe, von grundlegender Bedeutung geworden. Es sei hier nur an die Arbeiten von PETTENKOFER und PRAUSNITZ über die Einleitung der Münchener Abwasser in die Isar und diejenigen von Carl FRAENKEL über die Einleitung der Marburger Abwasser in die Lahn erinnert. Spätere Arbeiten, insbesondere zunächst solche von HOFER[1] an der Isar haben nun aber gezeigt, daß auch diese Auffassung nur in sehr beschränktem Umfange richtig ist. Nach HOFER ist es zwar richtig, daß die Selbstreinigung im wesentlichen ein biologischer Vorgang ist und den chemischen Umsetzungen (Vergasung, Mineralisierung) nur eine untergeordnete Bedeutung zukommt. Er hat aber den Nachweis dafür erbracht, daß Bakterientätigkeit jedenfalls nicht die Hauptursache der Selbstreinigung ist, daß diese sich insbesondere in den fließenden Gewässern vornehmlich am Boden abspielt, wo neben gewissen Pflanzen namentlich zahlreiche niedere Tiere die Hauptarbeit verrichten. HOFER bezeichnet die Selbstreinigung als eine Überführung lebloser organischer Substanz in lebende Organismen, in letzter Linie in Fischfleich. Er kennzeichnet sie dahin, daß sie in der Hauptsache eine Funktion des Bodens sei. Daneben erfolgt allerdings auch im Wasser durch diejenigen niederen Pflanzen und Tiere, welche man unter dem Sammelbegriff des Planktons kennt, noch eine gewisse Zersetzung der organischen Substanz, die in stehenden Gewässern sogar größere Bedeutung gewinnen kann. In rasch fließenden Strömen kommt das aber fast ganz in Fortfall, da die niederen Pflanzen und Tiere sich nur schwer gegen starke Strömungen halten können. HOFER hat seine Theorie durch so umfassende und überzeugende Untersuchungen belegt, daß man an der Richtigkeit seiner Folgerungen umsoweniger zweifeln darf, als sie durch die Arbeiten anderer Forscher volle Bestätigung gefunden hat (vgl. Fußnote 1, S. 87). HOFER hat aber weiter die irrige Ansicht, daß die schnellfließenden Gewässer die größte Selbstreinigungskraft besitzen, überzeugend wider-

[1] Über die Vorgänge der Selbstreinigung. *Münch. med. Wchschr.* 1905, Nr. 47. Über den Einfluß geklärter Abwasser auf die Beschaffenheit der Flüsse. Bericht über den XIV. Internationalen Kongreß für Hygiene und Dermographie, Berlin 1907.

legt und gezeigt, daß, auf die gleiche Grundfläche berechnet, die Gewässer umsomehr organische Stoffe durch Selbstreinigung abbauen können, je mehr sie sich in Ruhe befinden[1], ein Ergebnis, zu dem gleichzeitig mit ihm andere Autoren bei Untersuchungen über die Abnahme organischer Stoffe im Wasser von Talsperren kamen. Die Erkenntnis dieser Tatsache führte HOFER zum Ausbau seines Reinigungsverfahrens von Abwasser in Fischteichen (S. 68).

Sehr zutreffend sagt MARSON[2], dessen aufklärende Arbeiten auf diesem Gebiete gar nicht genug gewürdigt werden können, daß es sich bei der Selbstreinigung der Gewässer um eine Funktion von sehr vielen Faktoren handelt, die alle untereinander in Wechselbeziehung stehen und die sich gelegentlich ergänzen, bedingen und ineinandergreifen, wie die Räder in einem Uhrwerk. Es sei hier nur lediglich als Beispiel erwähnt die assimilatorische Tätigkeit der Algen, die ebenso wie die Diatomeen aus gelöster organischer Substanz Kohlenstoff und daneben auch organischen Stickstoff aufnehmen, die flüchtige Fettsäuren, Aminosäuren, Skatol, Harnstoff, Pepton u. a. m. verdauen. Die Bakterien ferner vermögen die ungelösten organischen Stoffe zu lösen und für die Aufnahme durch die lebenden Pflanzen nutzbar zu machen. Viele niedere Tiere wieder, wie die Geißelinfusorien, Rädertiere u. a. m., sind Bakterienfresser. Spielend gleichsam und in oft erstaunlich kurzer Zeit wird durch das Ineinandergreifen der Tätigkeit von Pflanzen und Tieren bewirkt, was die Technik des Menschen bislang in gleicher Vollkommenheit nicht zu erreichen vermochte, die restlose Beseitigung ungeheurer Mengen gelöster und ungelöster organischer Substanz.

Im weiteren Sinne rechnet man zur Selbstreinigung der Flüsse auch die Neutralisation von Säuren. Je höher der Gehalt eines Flußwassers an Bicarbonaten des Calciums und Magnesiums ist, umso größere Mengen freier Säuren kann man dem Fluß mit der Gewißheit zuleiten, daß diese Säuren ohne jede nennenswerte Schädigung alsbald infolge Neutralisation verschwunden sind.

Das Mainwasser weist z. B. nach TILLMANNS (Wasserreinigung und Abwasserbeseitigung 1912, 60) bei Frankfurt für 1 *l* eine Alkalität von etwa 3 cm^3 Normalsäure auf. Bei mittlerer Wasserführung von 80 m^3/Sek. könnte es deshalb 500 000 *kg konz.* 100%ige Schwefelsäure unter der Voraussetzung gleichmäßiger zeitlicher und örtlicher Verteilung aufnehmen, ohne daß theoretisch das Entstehen einer sauren Reaktion an irgendeiner Stelle im Mainwasser zu besorgen wäre. Praktisch läßt sich natürlich eine gleichmäßige Verteilung namentlich in örtlicher Hinsicht nicht sofort erzielen. Immerhin ließen sich aber wohl 20 bis 25% dieser Säuremenge ganz unbedenklich dem Main zuleiten, ohne daß angesichts der obwaltenden Verhältnisse ein anderer Nachteil davon zu besorgen wäre, als daß vielleicht auf einer Strecke von 100—200 *m* gleich unterhalb der Einleitungsstelle ein Teil des Mainwassers eine saure Reaktion annehmen würde, ein Nachteil, der unter normalen Verhältnissen praktisch belanglos bleiben würde und höchstens zu einer unbedeutenden Schädigung des Fischereiertrages führen könnte.

Man bemißt das Säurebindungsvermögen darnach, wieviel Milligramm SO_3 1 *l* Wasser zu binden vermag. Je nach der vorübergehenden Härte (Bicarbonatgehalt) des Wassers schwankt das Säurebindungsvermögen innerhalb weiter Grenzen. So beträgt es beim Bober z. B. nur 19, in der Rems-Neckar dagegen 240 *mg*/*l* SO_3.

Auch gewisse Mengen Ätzalkalien, z. B. Ätzkalk, vermag ein natürliches Gewässer zu binden, indem die in den Bicarbonaten vorhandene halbgebundene Kohlensäure, ferner auch die im Wasser vor-

---

[1] Über die Frage, ob die Selbstreinigungskraft in einem stehenden Gewässer größer ist als in einem lebhaft strömenden Vorfluter, hat KOLKWITZ einen interessanten Beitrag geliefert, auf den hier nur hingewiesen werden kann. (Kleine Mitteilungen für die Mitglieder des Vereines für Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung. Jg. 1, Nr. 4/5 vom März/April 1925, S. 68.)

[2] In bezug auf die so überaus interessanten Forschungsergebnisse über die Wechselwirkung von Pflanzen und Tieren in unseren Gewässern und ihre große Bedeutung für deren Reinhaltung sei zum näheren Studium der Vortrag von MARSON: Die Bedeutung der Flora und Fauna für die Reinhaltung der natürlichen Gewässer u. s. w. in H. 14, 1911, der Mitteilungen der Königl. Prüfungsanstalt für Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung in Berlin empfohlen.

handende freie Kohlensäure unter Bildung von Monocarbonaten gewisse Mengen Ätzkalk in Calciumcarbonat überführen, also unschädlich machen. Man kann deshalb neben dem Säurebindungsvermögen auch von einem Alkalibindungsvermögen der öffentlichen Gewässer sprechen; doch fehlt es noch an systematischen Untersuchungen über die Höhe des Alkalibindungsvermögens der einzelnen natürlichen Gewässer.

Das Chlormagnesium in den Abwassern aus Chlorkaliumfabriken wird im Flußwasser ebenfalls durch Vorgänge, die man als Selbstreinigung zu bezeichnen pflegt, unter Abscheidung des Magnesiums zersetzt. Teils geschieht das auf biogischem Wege durch die Wasserpflanzen und die niederen im Wasser lebenden Organismen, teils auf chemischem Wege, indem das Chlormagnesium sich unter Abscheidung unlöslicher Verbindungen des Magnesiums mit Silicaten des Calciums oder mit im Flußwasser gelösten kohlensauren Alkalien umsetzt. Statt mit Chlormagnesium hat man es dann in letzterem Falle mit Chlorcalcium oder Chlornatrium zu tun[1]. Diese einst viel umstrittene Art der Selbstreinigung wird heute nicht mehr ernstlich in Abrede gestellt. An der Tatsache ist auch angesichts der Fülle des darüber vorliegenden Materials überhaupt nicht mehr zu zweifeln. Meinungsverschiedenheit besteht aber noch über den Umfang dieser Selbstreinigung.

Die geschilderten Verhältnisse zeigen, daß man allgemeine Regeln für die Abwassermengen, welche unsere Gewässer aufnehmen können, nicht aufstellen kann. Das ist nicht einmal für einen bestimmten Flußlauf an einer bestimmten Stelle möglich, da Menge, Temperatur, Strömungsgeschwindigkeit, Durchlüftung, Belichtung des Wassers u. a. m. fortwährenden Schwankungen unterworfen sind. Dazu kommt aber, daß je nach dem örtlichen Überwiegen der Interessen von Landwirtschaft, Industrie, Hygiene oder Fischerei zu entscheiden sein wird. Man wird deshalb stets nur von Fall zu Fall nach eingehendem Studium der örtlichen Lage urteilen können und angesichts der obwaltenden Verhältnisse dabei gezwungen sein, an manchen Orten bis an das nur irgend zulässige Maß zu gehen. Die Städte müssen ebenso wie die Industrie ihre Abwasser den Flüssen zusenden und damit denjenigen Anteil der darin enthaltenen verunreinigenden Stoffe, der sich mit den vernünftigerweise für die Reinigung aufzuwendenden Geldmitteln nicht mehr beseitigen läßt. Mit dem fortschreitenden Anwachsen der Städte und dem unausgesetzt zunehmenden erfreulichen Aufschwunge unserer Industrie wächst dieser Anteil von Jahr zu Jahr. Andererseits ist nicht zu verkennen, daß zahlreiche Flüsse und Bäche längst unter stillschweigender und übrigens durchaus zu billigender Duldung der Behörden über das zulässige Maß hinaus verunreinigt sind. Man sollte aber überall dort, wo es vom wirtschaftlichen Standpunkte erträglich ist, mit äußerster Energie vorgehen, um die Schäden nach Möglichkeit zu mildern. In manchen Fällen wird man das dadurch erreichen können, daß man für die konzentrierteren Abwasser mancher Industrien, soweit sie nicht bald in stinkende Fäulnis übergehen, große Aufhaltebecken vorschreibt, so daß man während der Zeit sehr niedriger Wasserführung nur die Waschwasser mit einem Teil *konz.* Abwasser laufen läßt, den andern Teil aber aufspeichert, um ihn zur Zeit höherer Wasserführung allmählich mit ablaufen zu lassen. Das ist neuerdings mit sehr großem Erfolge an Flüssen, welche Kaliendlaugen aufzunehmen haben, durchgeführt, so unter andern an der Leine und in geradezu mustergültiger Weise an der Werra. In einigen Fällen hat man in neuerer Zeit gelernt, die *konz.* Abwasser ohne ernstliche wirtschaftliche Belastung wieder zu verwerten. Das gilt z. B. für die verbrauchten Kocherlaugen der nach dem Sulfatverfahren arbeitenden Papierstoffabriken (S. 57), ferner für die Diffusions- und Schnitzelpreßwasser der Zuckerfabriken, die bekanntlich nicht selten in den Herbstmonaten Ursache weitestgehender und oft kaum noch erträglicher Verunreinigung mancher kleinen Flüsse und Bäche sind (S. 53). Viel-

[1] Näheres darüber J. H. Vogel, Die Abwasser aus der Kaliindustrie, ihre Beseitigung und ihre Einwirkung in und an den Wasserläufen. Berlin 1913.

fach hat man aber auch behördlicherseits, wenn auch unbewußt, dadurch zum Auftreten stärkerer Fäulniserscheinungen in den Flüssen beigetragen, daß man Städte und Industrien zwang, ihre Abwasser vor der Ableitung mit solchen Mengen Chemikalien zu „klären" (S. 64), daß letztere die selbstreinigende Kraft der Flüsse, denen die so geklärten Abwasser zugeleitet wurden, ganz erheblich störten. Wo noch heute vereinzelt derartige Zustände bestehen, sollte man für schleunigste Abhilfe besorgt sein.

Abwasseruntersuchung.

Aus dem Widerstreit der Interessen zwischen Städten und Industrien, die sich ihrer Abwasser entledigen müssen, und denjenigen, welche auf die Wasserläufe zur Entnahme von Brauchwasser angewiesen sind, entstehen in einem von Jahr zu Jahr steigenden Grade die größten Schwierigkeiten, als deren Endergebnis fortgesetzte Proteste gegen weitere Ausdehnung gewisser Abwasser liefernden Industrien einerseits und zahlreiche Abwasserprozesse andererseits gelten können. Letztere bieten den Gerichten und den von diesen zugezogenen Sachverständigen meist sehr große Schwierigkeiten, da es sich in der Regel darum handelt, Schäden aus der Vergangenheit nachzuweisen. Früher, als man sich fast ausschließlich auf die chemische und allenfalls daneben auf die bakteriologische Untersuchung der den Gewässern entnommenen Proben beschränken mußte, war es oft überhaupt unmöglich, auf direktem Wege etwaige Schäden nachträglich noch festzustellen. Nachdem jedoch infolge der Arbeiten einzelner Forscher[1] (Zoologen und Botaniker) die biologische Methode der Flußwasseruntersuchung mit so großem Erfolge ausgearbeitet ist, liegen die Verhältnisse nicht mehr ganz so ungünstig, wenngleich auch ihre nachträgliche Anwendung angesichts oft nach vielfacher Richtung eingetretener Veränderungen nicht immer mit Sicherheit zum Ziele führt, sobald ein zu langer Zeitraum zwischen Verunreinigung und Untersuchungszeit liegt. Man darf aber immerhin sagen, daß die biologische Untersuchungsmethode sich neben der chemischen volle Gleichberechtigung erworben hat, während die bakteriologische mehr und mehr in den Hintergrund getreten ist.

Chemische Untersuchungsmethoden.

Eine Beschreibung der bei der Entnahme der Proben zu beachtenden Vorsichtsmaßregeln sowie der analytischen Methoden zur Ermittlung von Chlor, Oxydierbarkeit, Abdampfrückstand, Glührückstand, Stickstoff in seinen verschiedenen Formen, Schwefelwasserstoff, Eisen, Schwefelsäure, Kalk, Magnesia, Härte, Phosphorsäure, Kali und Natron, Schwermetalle, suspendierte Stoffe u. s. w. kann hier unterbleiben, da es sich durchweg um altbewährte Methoden handelt, die in zahlreichen, jedem Chemiker zugänglichen Büchern[2] beschrieben sind. Das gleiche gilt für die Untersuchung des etwa gesondert entnommenen oder durch Absitzen aus den Abwasserproben gewonnenen Schlammes, bei dem übrigens in der Regel das Hauptgewicht auf die biologische Untersuchung zu legen ist. Wertvoll können die Ermittelung der Gasentwicklung und Beobachtungen über das Verhalten des Schlammes beim Lagern an der Luft unter Einwirkung des Lichtes werden. Bezüglich der äußerst wichtigen Ermittelung der Fäulnisfähigkeit sei hier bemerkt, daß in allen Fällen, wo es sich nicht um möglichste Beschleunigung handelt, die einfachste und durchaus zuverlässige Methode darin besteht, daß man 2 Proben des Abwassers in Mengen von etwa $^1/_4$ bis $^1/_2$ l in Glaszylinder füllt,

[1] Erstmalig haben HOFER (München) und KIRCHNER (Hohenheim) im Jahre 1900 in dem von C. WEIGELT herausgegebenen Buche „Vorschriften für die Entnahme und Untersuchung von Abwassern und Fischwassern" eine systematische Aufzählung der Reaktionen verschiedener Organismen auf Wasserverunreinigungen gegeben. In weiterer Folge hat dann die preußische Landesanstalt für Wasserhygiene in zielbewußten Arbeiten von MARSON, KOLKWITZ, SCHIEMENZ u. a. die biologische Methode der Abwasseruntersuchung ausgebaut. Auch die Arbeiten von MEZ (Breslau) verdienen hier aufgeführt zu werden (vgl. sein Buch: Das Mikroskop und seine Anwendung. 10. Aufl., 1908).

[2] Empfehlenswert sind: Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser von J. TILLMANNS, Halle a. d. S. 1915 und Vorschriften für die Entnahme und Untersuchung von Abwassern und Fischwassern von KURT WEIGELT, Berlin 1900. Letzteres Buch enthält auch Angaben über die an Ort und Stelle vorzunehmenden Untersuchungen. Eine erschöpfende Übersicht über die ungelösten Abwasserbestandteile und ihre Bestimmung in Absatzgläsern mit ausführlichem Literaturnachweis gibt C. ZAHN in Kleine Mitteilungen für die Mitglieder des Vereines für Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung, Jg. 1, Nr. 10—12 vom September bis Oktober 1925, S. 154.

die von den Proben etwa zu $^3/_4$ gefüllt werden. Beide läßt man bis zu 10 Tagen bei Zimmertemperatur im zerstreuten Sonnenlichte stehen, u. zw. die eine Probe offen, die andere mit Glasstopfen verschlossen. In beide Proben hat man Streifen befeuchteten Bleipapieres eingehängt. Man prüft nun von Tag zu Tag durch den Geruch, ob Fäulniserscheinungen wahrnehmbar sind, überzeugt sich, ob am Bleipapier das Auftreten von Schwefelwasserstoff wahrnehmbar ist und ob eine Schwarzfärbung des Bodensatzes (Bildung von Schwefeleisen) eintritt. Ausdrücklich sei hervorgehoben, daß ich nach meinen Erfahrungen die Geruchsprobe für die wichtigere und bei Nichtfärbung des Bleipapieres für die ausschlaggebende halten muß. Ist Beschleunigung erwünscht, so nimmt man die Bestimmung bei etwa 37° vor; man kann dann die Beobachtung schon nach 3 Tagen abbrechen. An Stelle des Bleipapieres kann man zum Nachweis des Schwefelwasserstoffes mit Vorteil auch die CAROsche Methylenblaureaktion anwenden[1]. In zweifelhaften Fällen ist die Anwendung des sog. ZOOGLÖA-Test zu empfehlen. Wenn sich die vorerwähnte Probe in dem offenen Zylinder im Verlaufe einiger Tage mit einer Schleimschicht überzieht, so untersucht man diese Schicht mikroskopisch. Aus der Stärke der Schicht und der Natur der festgestellten Organismen wird dann auf die spezifische Wasserbeschaffenheit geschlossen.

Biologische Untersuchungsmethoden.

Die Leistungsfähigkeit der biologischen Untersuchungsmethode kann wohl nicht treffender gekennzeichnet werden, als HOFER das getan hat, indem er sagte[2]: „Die Sünden der Fabriken, welche unsere Gewässer verunreinigen, sind mit einer dem Biologen verständlichen Schrift am Grunde der Gewässer so fest verzeichnet, daß ihre Spuren noch nach Monaten entziffert werden können." Die Zuleitung von schlecht oder mangelhaft gereinigten Abwassern organischer Art kann zu gewissen, oft ganz wesentlichen Änderungen in der niederen Tier- und Pflanzenwelt eines Gewässers führen, indem sich vornehmlich solche Vertreter derselben ansiedeln, die bei der oben geschilderten Selbstreinigung der Gewässer eine ausschlaggebende Rolle spielen. Unsere Kenntnis dieser niederen Organismen ist jetzt so weit gediehen, daß wir ganz bestimmte Grade der Verunreinigung an dem Auftreten ganz bestimmter Leitorganismen (Saprobien) einerseits, an dem mehr oder weniger weitgehenden Verschwinden solcher Formen (Katarhobien), welche sich nur in sauerstoffreichem, reinem Wasser ansiedeln, andererseits erkennen und kennzeichnen können (vgl. weiter u.). Man entnimmt zu diesem Zwecke Proben des Planktons mit einem Netze aus feiner Seidengaze und solche vom Flußbett mittels der Grundschleppe (Dretsche), unterwirft sie zunächst mit Hilfe einer Lupe einer vorläufigen Prüfung an Ort und Stelle und nimmt Teilproben für eine genauere Untersuchung und Identifizierung im Laboratorium. Schon bei der vorläufigen Untersuchung kann man oft die Stelle, von der aus eine gewisse Verunreinigung erfolgt ist, mit völliger Sicherheit auch dann erkennen, wenn zur Zeit der Untersuchung eine solche Verunreinigung nicht mehr erfolgt. Laichkräuter, Wasserpest, Quellmoos u. a. m. unter den Pflanzen, Flohkrebse (insbesondere Gammarus pulex), die Larve der Kriebelmücke (Simulia ornata), die Napfschnecke (Ancylus fluvialitis) u. a. m. unter den Tieren sind plötzlich nicht mehr oder doch nur noch in ganz vereinzelten Exemplaren aufzufinden. Dagegen stößt man auf Sphaerotilus natans, Leptomitus lacteus, Beggiatoen u. a. m. (vgl. S. 90) und auf Rhizopoden, Flaggellaten, den charakteristischen grauweißen Rasen des Carchesium Lachmanni, Schlammwürmer, Schlammschnecken (Limuceen), Tellerschnecken (Planorben) u. s. w. Dabei ist allerdings immer und namentlich bezüglich der Pflanzen zu beachten, daß nur ihr massenhaftes Auftreten sichere Rückschlüsse zuläßt. Die charakteristischen Beggiatoafäden z. B. sind da, wo sie in großen Massen angetroffen werden, ein sicheres Anzeichen für die unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff erfolgte Fäulnis eiweißhaltiger Stoffe. Vereinzelt findet man aber Beggiatoafäden in fast jedem, auch dem reinsten Wasser bzw. Flußschlamm.

Handelt es sich nicht um die Zuleitung von Abwassern mit vorwiegend organischen fäulnisfähigen Stoffen, sondern um Säuren, Alkalien oder metallische Gifte, so reagiert darauf die Tier- und Pflanzenwelt durch mehr oder weniger vollständiges Absterben, u. zw. auch dann in der Regel, wenn nur eine einmalige oder eine unregelmäßige Ableitung in Frage kommt. In solchen Fällen versagt die chemische Analyse nicht selten vollständig, während die biologische Untersuchung oft noch nach Wochen durch Vergleich der niederen Tierwelt vom Boden des Gewässers oberhalb und unterhalb der verunreinigten Strecke weitgehenden Aufschluß geben kann. Dabei ist natürlich zu beachten, daß der betreffende Wasserlauf nicht auf der ganzen Breite geschädigt zu sein braucht. Es kann sogar vorkommen, daß an beiden Ufern normale Verhältnisse gefunden werden, während der Schlamm in der Mitte des Wasserlaufes alle Anzeichen der stattgehabten Schädigung aufweist. Über mehrere derartige Beobachtungen berichtet z. B. HOFER[3].

Wie bei der chemischen, so spielt auch bei der biologischen Untersuchung die richtige Probenahme eine ausschlaggebende Rolle. Es ist durchaus nicht nötig, von allen entnommenen und an Ort und Stelle einer vorläufigen Prüfung unterzogenen Proben auch Teilproben für die Untersuchung

---

[1] Näheres darüber und über die Bestimmung der Fäulnisfähigkeit überhaupt mit Einschluß einer Schilderung ergebnislos verlaufener Versuche zur Ermittelung anderer Methoden ist niedergelegt in der Arbeit von WELDERT und RÖHLICH, Die Bestimmung der Fäulnisfähigkeit biologisch gereinigter Abwasser. Mitteilungen der Kgl. Versuchs- und Prüfungsanstalt für Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung. H. 10, 26. Über die Beurteilung der Fäulnisfähigkeit und des sog. biochemischen Sauerstoffbedarfs vgl. auch BACH im *Gesundheitsing.* **47**, 47, S. 393.

[2] Über den Einfluß geklärter Abwasser auf die Beschaffenheit der Flüsse, Bericht über den XV. Internationalen Kongreß für Hygiene und Dermographie. Berlin 1907.

[3] Die biologische Untersuchungsmethode bei Fischwasserverunreinigungen. Allgemeine Fischerei-Zeitung 1904, Nr. 11, 205.

im Laboratorium mitzunehmen. Diejenigen Teilproben aber, welche man zwecks späterer genauer Untersuchung nimmt, müssen wirklich charakteristisch sein. Allgemeine Regeln lassen sich hier schwer geben. Der Sachverständige muß von Fall zu Fall entscheiden. Grundsätzlich muß man sagen, daß je 1 Probe des Planktons, des Schlammes vom Bette des Gewässers und der Tier- und Pflanzenwelt der Ufer oberhalb der Einleitungsstelle der Abwasser an bzw. 2–3 *m* unterhalb dieser und ferner da, wo nach dem Augenschein die Beeinflussung der Abwasser auf Tier- und Pflanzenwelt aufhört, zu entnehmen ist. Meist werden noch Zwischenproben erforderlich werden, zumal wenn unterhalb der unverkennbaren Einflußsphäre des Abwassers noch Zuflüsse anderer Abwasser stattfinden oder stattgefunden haben. Bei der Entnahme der Planktonprobe muß man das Netz so in das Wasser führen, daß es den Boden nicht berührt, daß aber auch jede Berührung mit den Wasserpflanzen vermieden wird. Man läßt das Wasser mehrere Minuten durchströmen. Das weithalsige Glas, in welchem man die Teilproben mitnimmt, wird zu $^3/_4$ mit Wasser gefüllt, das an derselben Stelle entnommen ist. Oft tropft aus dem Netz noch so viel Wasser ab, wie dazu erforderlich ist. Zur Konservierung benutzt man zweckmäßig Formaldehyd. Es genügt durchaus, wenn man der Probe auf 1 *l* schätzungsweise 25–50 cm^3 der unter der Bezeichnung Formalin bekannten Formaldehydlösung hinzusetzt; nur bei größeren Tieren gebe man bis zu 100 cm^3. In analoger Weise werden auch die andern Proben entnommen. Tote Fische können, wenn sie noch nicht in Verwesung übergegangen sind, in ein reines weißes Tuch, das mit verdünntem Formalin getränkt wurde, eingewickelt werden. Die Untersuchung soll stets nur von Spezialsachverständigen vorgenommen werden.

Aus den Darlegungen dürfte zur Genüge hervorgehen, daß die biologische Untersuchungsmethode der chemischen nicht nur gleichwertig ist, daß man vielmehr ohne sie überhaupt nicht bei der Beurteilung von Abwasserverunreinigungen auskommt. Ohne gleichzeitige und gleichwertige Berücksichtigung der drei nebeneinander gleichberechtigen Faktoren, Ortsbesichtigung, chemische und biologische Untersuchung, sollte in der Regel ein entscheidendes Urteil nicht abgegeben werden. Mit diesen Darlegungen über die Bedeutung der biologischen Untersuchung soll aber der Wert der chemischen Untersuchung durchaus nicht verkleinert werden. Man kann den Ausführungen von H. RUPPERT[1] nur nach jeder Richtung zustimmen, wenn er z. B. fordert, daß für die Beurteilung der Frage, ob der Selbstreinigungsprozeß in einem fließenden Gewässer innerhalb einer gewissen Strecke unterhalb einer größeren Verunreinigungsquelle abgeschlossen ist oder nicht, in erster Linie die chemischen Untersuchungsbefunde maßgebend sind, und daß für die Entscheidung dieser Frage eine rein biologische Untersuchung nie allein ausschlaggebend sein kann.

Beurteilung der Untersuchungsergebnisse.

Zwar ist oben (S. 86) ausgeführt, daß die Grenze des Gemeingewöhnlichen oder Gemeinüblichen nur von Fall zu Fall gezogen werden kann. Immerhin findet man doch bei allen 3 Untersuchungsmethoden Anzeichen, welche ein gewisses Urteil darüber gestatten, ob eine Verunreinigung das durchschnittliche Maß des Gemeingewöhnlichen übersteigt oder nicht. Als Merkmale dafür seien bezüglich der wichtigsten Abwasserarten hier genannt:

A. Ortsbesichtigung.

1. Eine bei der Annäherung gegen Wind schon aus einiger Entfernung vom Ufer aus durch den Geruchssinn wahrnehmbare stinkende Fäulnis;
2. starke Verschmutzung des ungehemmt abfließenden Wassers, insbesondere wenn damit fortgesetztes Aufsteigen von übelriechenden Gasblasen verbunden ist, die ihrerseits dann und wann mehr oder weniger in Klumpen zusammenhängende Schmutzstoffe mit an die Oberfläche bringen;
3. Aufsteigen von Gasblasen in Verbindung mit den unter 2. geschilderten Übelständen beim Aufrühren des Flußbettes an nicht gehemmten Abflußstellen;
4. Ansammlung starker Mengen faulig riechenden Schlammes auf größeren Strecken des Flußbettes bei einem durch Wehre oder sonstige Stauvorrichtungen nicht gehemmten Abfluß;
5. vollständiges Fehlen jeglichen Pflanzenwuchses an den in der Regel nur bei hoher Wasserführung vom Wasser bedeckten Böschungen;
6. Anhaften von Schlamm an den in das Wasser hineinragenden Pflanzen und sonstigen Gegenständen;
7. stark getrübtes Aussehen mit ausgesprochener Färbung des Flußwassers;
8. Auftreten der unter 2. bis 4. geschilderten Erscheinungen vor Wehren oder sonstigen Stauvorrichtungen;
9. massenhaftes Auftreten von Pilzen oder Algen.

B. Chemische Untersuchungen.

1. Ganz ausgesprochen stark alkalische oder ebenso ausgesprochen stark saure Reaktion des Wassers;
2. Auftreten eines schon bei Entnahme der Wasserprobe deutlich wahrnehmbaren Geruchs nach Schwefelwasserstoff;
3. rasches Auftreten einer intensiven Nachfaulung in einer bei der Entnahme noch nicht nach Schwefelwasserstoff riechenden Wasserprobe;
4. Auftreten einer rasch einsetzenden intensiven Nachfaulung in einer bei der Entnahme noch geruchlosen Schlammprobe oder im Bodensatz von den Wasserproben. Bei dem Schlamm ist zu unter-

[1] Über die Selbstreinigung von Flüssen; Untersuchung an der Moosach bei Freising. Dissertation, Techn. Hochschule, Chem. Laboratorium der Biologischen Versuchsanstalt (Staatl. Abwasserstation), München 1923.

scheiden zwischen solchem, der vor einem Wehr entnommen wurde, und solchem, der aus dem Flußbett an einer Stelle entnommen wurde, wo der Abfluß durch Stauvorrichtungen nicht gehemmt wurde;

5. hoher Gehalt an gelösten, oxydierbaren Substanzen in den filtrierten Wasserproben;

6. hoher Glühverlust der filtrierten Wasserproben unter Auftreten starker Schwarzfärbung und charakteristischer Gerüche;

7. schwache Nachfaulung des bei der Entnahme absolut nicht fauligen Wassers, bzw. nicht fauliger Schlammproben.

C. Biologische Untersuchung.

In einer meinen Erfahrungen entsprechenden, im übrigen sehr prazisen Fassung hat MEZ[1] die Kennzeichen wie folgt zusammengefaßt: „Von der Beobachtung ausgehend, daß industrielle Abwasser bei Anwendung aller technisch möglichen Hilfsmittel nur so weit gereinigt werden können, daß in ihnen nur noch Leptomitus als Leitorganismus vorkommt, ist die Grenze der ‚Gemeinüblichkeit' der Wasserverschmutzung bei der durch genannten Pilz charakterisierten Stufe zu ziehen.

Diese Stufen der Wasserverunreinigung sind:

1. Wasserverpestung: Stadium der stinkenden Fäulnis, charakterisiert durch Mengen von Beggiatoa sowie durch Bakterien-Zoogloeen.

2. Starke Wasserverschmutzung: Das Wasser ist zwar nicht an Ort und Stelle faul, aber es geht, in Gläsern aufbewahrt, rasch in Fäulnis über. Charakterisiert durch: Sphaerotilus natans, Oscillatoria Froelichii.

3. Geringere Wasserverschmutzung: Das Wasser ist beim Stehen nicht oder kaum mehr fäulnisfähig. Leitorganismen: Leptomitus lacteus, Fusarium aquaeductuum, Carchesium Lachmanni.

4. Leichte Wasserverunreinigung: Das Wasser nähert sich physikalisch und chemisch dem normalen Zustand. Leitorganismen: Chladothrix dichotoma, Auftreten von Melosira varians.

Stufen 1 und 2 liegen oberhalb, Stufen 3 und 4 unterhalb der das ‚Gemeinübliche überschreitenden' Wasserverunreinigung; als charakteristisch hat nur das massenhafte Auftreten der Leitorganismen zu gelten."

Natürlich muß man sich hüten, auf Grund einiger weniger der hier aufgezählten Beobachtungen ein Urteil abzugeben. Das könnte leicht zu verhängnisvollen Folgerungen führen. So kann z. B. die intensive Färbung eines Flußwassers von Abwassern aus Papierfabriken verhältnismäßig harmlos sein. Ein unter Umständen recht hoher Gehalt an gelösten oxydierbaren Stoffen braucht für sich allein noch kein Anzeichen für eine das Maß des Gemeingewöhnlichen übersteigende Verunreinigung zu sein. Dasselbe gilt für die unter B, 7. gekennzeichnete schwache Nachfaulung oder für das unter A, 8. Angegebene. Wo aber alle unter A bis C aufgezählten Kennzeichen oder doch der größere Teil derselben zutrifft, kann man über die Formulierung des Urteils unter normalen Verhältnissen kaum noch im Zweifel sein.

Schädlichkeit der Abwasser.

Über die Schädlichkeit der einzelnen Abwasserarten ist bereits in den vorausgegangenen Ausführungen an den verschiedensten Stellen das Wichtigste gesagt. Es genügt hier deshalb eine kurze summarische Zusammenstellung. Bezüglich der Abwasser, welche durch ihren Gehalt an fäulnisfähigen organischen Stoffen gekennzeichnet werden, ist grundsätzlich zunächst festzuhalten an dem oben (S. 46) bereits hervorgehobenen Unterschiede zwischen infektionsverdächtigen, bzw. infektiösen und solchen, welche nach ihrer ganzen Entstehungsweise pathogene Bakterien nicht enthalten können. An dieser Teilung ist auch angesichts der Ausführungen auf S. 78, 79 festzuhalten, aus welchen hervorgeht, daß bei Benutzung sonst guter Reinigungsverfahren diese Bakterien in der Regel keine großen Gefahrenquellen bieten und in allerdings wohl nur seltenen Ausnahmefällen noch durch besondere Desinfektion der Abwasser während oder nach der Reinigung ganz unschädlich gemacht werden können. Im übrigen darf nicht etwa geglaubt werden, daß die Einwirkung gleicher Mengen organischer fäulnisfähiger Stoffe verschiedener Herkunft unter sonst gleichen Voraussetzungen im Vorfluter auch die gleichen Erscheinungen in physikalischer, chemischer oder biologischer Hinsicht hervorruft. Dies ist durchaus nicht der Fall. Nach dieser Richtung üben in erster Linie solche Abwasser einen ungünstigen Einfluß aus, welche vorwiegend stickstoffhaltige organische Stoffe enthalten. Unter diesen verdienen wiederum ganz besonders diejenigen hervorgehoben zu werden, welche daneben noch einen hohen Gehalt an gelösten Kohlehydraten aufweisen, z. B. die Abwasser aus Zucker-, Papierstoff-, Stärke- und Hefefabriken, ferner diejenigen aus Brauereien, Gerbereien und Leimsiedereien. Sie geben nämlich nicht nur bei Überlastung des Vorfluters zu den üblichen Folgeerscheinungen der

[1] HAGER-MEZ, Das Mikroskop und seine Anwendung. 11. Aufl. 1912, 244.

stinkenden Fäulnis Veranlassung, wie alle übrigen in diese Klasse gehörigen Abwasser (städtische, aus Schlachthöfen, Abdeckereien u. a. m.), sondern sie bewirken daneben noch in höherem Grade als die letzteren eine sog. sekundäre Fäulnis, die oft viel schwerwiegender ist als die primäre, bei der Fäulnis der eingeleiteten ungelösten Stoffe einsetzende. Diese sekundäre Fäulnis, die auch die Eigentümlichkeit aufweist, oft erst ziemlich weit unterhalb der Einleitungsstelle einzusetzen, ist darauf zurückzuführen, daß gewisse Abwasserpilze und andere Kleinlebewesen, die an sich, solange sie am Leben bleiben, der Selbstreinigung der Gewässer (vgl. S. 82—85) wesentliche Dienste leisten, beim Absterben in stinkende Fäulnis übergehen, die nicht selten unerträgliche Zustände bedingt. Diese Pilze nähren sich von organischen faulenden Substanzen, u. zw. bevorzugen sie dabei gewisse gelöste Kohlehydrate. Unter diesen scheinen es die vergärungsfähigen Hexosen (Zuckerarten) zu sein, welche ganz besonders üppige Wucherungen der Pilze veranlassen, wenigstens trifft das nach Untersuchungen HOFERs für einen derselben, den Sphaerotilus natans, zu, den man neben Leptomitus lacteus und Beggiatoa alba am häufigsten vorfindet. Die beiden ersten bilden sich mit Vorliebe an Stellen mit starker Strömung, insbesondere Leptomitus bevorzugt diese, während man auf Massenentwicklung von Sphaerotilus auch in Flüssen und Bächen mit nur langsamem Laufe stößt. Teils sieht man sie als dicke, von ihrem Standorte losgerissene Flocken treiben, in der Hauptsache findet man sie aber an flutenden Stengeln von Weiden und Wasserpflanzen (Schilf), als Besatz an Steinen, Holzwerk u. a. Besonders üppig entwickeln sie sich an Mühlrädern, Wehren u. dgl., so daß die Wassermühlen besonders darunter zu leiden haben. Sie bilden Strähnen und Polster, die ich bis zu Längen von 50 *cm* fand und die besonders an in das Wasser hineinragenden Zweigen und Stengeln den Eindruck von flutenden Stücken eines Schaffelles machen. In Bächen, wie in der Panke bei Berlin, welche die Abflüsse von städtischen Rieselfeldern aufnehmen, habe ich sie noch Ende des vorigen Jahrhunderts in der kälteren Jahreszeit, zu der sie besonders üppig wachsen, gelegentlich das ganze Bachbett ausfüllen sehen. Meist sind sie grauweiß oder gelblich, seltener schwach rosa oder rein weiß gefärbt. Nimmt man sie aus dem Wasser heraus, so fühlen sie sich schlüpfrig an und gleiten in ähnlicher Weise, wie manche Fische, leicht durch die Finger. So unverkennbar sie für den Fachmann sind, so leicht können sie Laien irreführen.

In stagnierenden oder schwach fließenden Wassern, in welchen sich die eingeleiteten Abwasser unter Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzen, findet man den meist schwarzen Schlamm oft mit einer Massenvegetation von Beggiatoa spinnwebartig wie mit einem weißen Filz überzogen.

Unter dem Massensterben der Abwasserpilze haben namentlich in kleineren Gewässern die Fischer sehr zu leiden. Die Pilze verkleben die Fischnetze, machen diese unfängisch und vermindern ihre Lebensdauer[1].

Diejenigen Abwasser mit organischen, fäulnisfähigen Stoffen, welche nur einen geringen Stickstoffgehalt aufweisen und gleichzeitig arm sind an gelösten Kohlehydraten, können unter sonst gleichen Verhältnissen niemals so große Verunreinigungen bewirken, wie die soeben genannten. Dahin gehören Abwasser aus Spinnereien, Webereien, Bleichereien, Appreturanstalten, Zeugdruckereien, Papierfabriken, Färbereien u. a. m. Das Publikum klagt zwar oft sehr über diese Abwasser, namentlich

[1] Vgl. hierzu: SCHIEMENZ, Weitere fischereiliche Studien über organische Abwasser. Zeitschrift für Fischerei und deren Hilfswissenschaften 12, 1904. — CRONHEIM und SCHIEMENZ, Die Schädigung der Fischerei in der Ohra durch die Stärkefabrik in Bentschen, ebendaselbst 9, 1901, S. 81. — MARSSON und SCHIEMENZ, Die Schädigung der Fischerei in der Peene durch die Zuckerfabrik in Anklam, ebendaselbst 9, 1901, S. 25. — SCHIEMENZ, Weitere Studien über die Abwasser der Zuckerfabriken und über den Wert der biologischen Untersuchungsmethode, ebendaselbst 10, 1902, S. 147; Die Stärkefabrik in Bentschen und das Fischsterben in der Ohra im Winter 1900/1901, ebendaselbst 10, 1902, S. 192. — SCHIEMENZ, Das Aussticken der Fische im Winter durch die Abwasser der Zucker- und Stärkefabriken, ebendaselbst 11, 1903, S. 26. — SCHIEMENZ, Weitere fischereiliche Studien über organische Abwasser, ebendaselbst 13, 1905, S. 50.

dann, wenn sie stark gefärbt sind – in den meisten Fällen sind die Farbstoffe relativ unschädlich –, aber in Wirklichkeit können diese niemals zu so argen Belästigungen Veranlassung geben, wie die vorerwähnten Abwasserarten. Direkt und indirekt können jedoch die in manchen von ihnen in der Regel vorhandenen Faserstoffe Belästigungen und Nachteile hervorrufen. Direkt z. B. beim Überfluten von Bewässerungswiesen. Nach dem Ablaufen oder Versickern des Wassers findet man dann die Fasern als filzartigen Belag auf den Wiesenpflanzen, denen dadurch Licht und Luft genommen werden kann, so daß sie verkümmern (vgl. dazu oben S. 59). Im Heu zerfallen diese Fasern später zu Staub, so daß das Verfüttern zu gesundheitlichen Schädigungen der Atmungsorgane führen kann und die Tiere jedenfalls derartiges Heu nur ungern fressen. Wesentlich größer kann der indirekte Schaden werden, den solche Fasern im Wasser kleinerer Flüsse und Bäche anrichten können. Sie bleiben mit Vorliebe an flutenden Stengeln u. s. w. in ähnlicher Weise haften, wie das oben von den Abwasserpilzen geschildert wurde. Hier bilden sie mit der Zeit natürliche Wehre zur Zurückhaltung fäulnisfähiger organischer Stoffe aus andern Abwassern, die dann in Fäulnis übergehen, zum Wachstum von Abwasserpilzen und damit bei deren Absterben zu lokalen Fäulnisherden Anlaß geben. Ohne die an sich ziemlich unschuldigen Fasern wäre es dazu aber nicht gekommen.

Abwasser mit direkt giftig wirkenden Stoffen, z. B. aus Gasanstalten, Teer- und Ammoniakfabriken, Holzessigfabriken, aus gewissen chemischen Fabriken, Farbenfabriken u. a. m., können je nach ihrem Gehalt an Cyan- oder Rhodanverbindungen, Phenolen (vgl. dazu oben S. 60), Kresolen, teerigen Stoffen, Ölen u. a. m. bei ungenügender Verdünnung mehr oder weniger großen Schaden anrichten. Abwasser mit freien Mineralsäuren in solchen Mengen, daß das Säurebindungsvermögen des Vorfluters (vgl. S. 80, 85) nicht ausreicht, um die Säuren entweder gleich beim Einlauf oder doch wenige Meter unterhalb desselben zu binden, können alles organische Leben abtöten, was nicht nur auf die Fische, sondern oft noch in weit höherem Grade da, wo auch Abwasser mit organischen fäulnisfähigen Stoffen eingeleitet werden, durch vollständige Aufhebung der Selbstreinigungskraft (vgl. S. 83) schädlich wirkt. Abwasser mit hohem Gehalt an Chloriden des Natriums, Magnesiums, Calciums wirken zwar nicht direkt giftig, können aber im Ubermaß Nachteile[1] mannigfachster Art anrichten (vgl. S. 81), so namentlich als Kesselspeisewasser, als Betriebswasser für Zuckerfabriken, Papierfabriken, Lederfabriken u. a. m. Die vielfach in der Öffentlichkeit geäußerten Befürchtungen für landwirtschaftliche Betriebe beim Tränken des Viehs und beim Bewässern der Wiesen können erst dann eintreten, wenn es sich um Mengen dieser Salze handelt, wie sie durchweg so groß selbst in den wasserärmsten Zeiten in den Flüssen nicht vorkommen. Auch die Befürchtungen für die Fische, ihre Brut und Nahrung (Plankton) sind in der Öffentlichkeit ganz gewaltig übertrieben worden. Dagegen können sie da, wo das Flußwasser zum Trinken benutzt wird, in zu großen Mengen zu Nachteilen für die menschliche Gesundheit führen. Als unschädlich für die Gesundheit ist jedenfalls noch eine Menge von 0,2 *g* Chlormagnesium oder 1,4 *g* Chlornatrium in 1 *l* Trinkwasser anzusehen, doch können geringere Mengen von empfindlichen Menschen, welche an den Genuß salzarmen Wassers gewöhnt sind, schon unangenehm am Geschmack, namentlich bei der Zubereitung von Kaffee und Tee, empfunden werden. Im übrigen gewöhnt sich der Mensch sehr rasch an den vorgenannten Salzgehalt im Genuß- und Brauchwasser für Speisen und Getränke, u. zw. in einem solchen Grade, daß ihm dann Trinkwasser mit normalem Salzgehalt fade und wenig wohlschmeckend vorkommt. Diese Erfahrung habe ich nicht etwa vereinzelt, sondern im Laufe langer Jahre immer und immer wieder bei zahlreichen Menschen feststellen können.

[1] Näheres vgl. J. H. VOGEL, Die Abwasser aus der Kaliindustrie, ihre Beseitigung und ihre Einwirkung in und an den Wasserläufen. Berlin 1913.

Literatur: A. BACKHAUS, Allgemeiner Wirtschaftsplan für die Rieselgüter der Stadt Berlin, vorgelegt im Oktober 1904. W. & S. Loewenthal, Berlin 1905. — A. BACKHAUS, Landwirtschaftliche Versuche auf den Rieselgütern der Stadt Berlin im Jahre 1904. Paul Parey 1905. — Deutsche Landwirtschafts-Gesellschaft, Apparate und Transportwagen zur Verwertung und Beseitigung von Tierkadavern und Schlachthofkonfiskaten. Prüfungsbericht erstattet von FRÄNKEL (Halle), FISCHER (Berlin), STUTZER (Königsberg), H. THIESING (Berlin), VIBRANS (Wendhausen). Paul Parey, Berlin 1908. — K. FARNSTEINER, P. BUTTENBERG, O. KORN, Leitfaden für die chemische Untersuchung von Abwasser. R. Oldenbourg, München und Berlin 1902. — Kaiserliches Gesundheitsamt, Gutachten, Die Errichtung von Rieselfeldern für die Stadt Braunschweig in Steinhof. Joh. Hein. Meyer, Braunschweig 1894. — E. HASELHOFF, Wasser und Abwasser. Ihre Zusammensetzung, Beurteilung und Untersuchung. Sammlung Göschen 473, 1909. — L. HOLTZ, Die Fürsorge für die Reinhaltung der Gewässer auf Grund der allgemeinen Verfügung vom 20. Februar 1901. Karl Heymann, Berlin 1902. — J. KÖNIG, Die Verunreinigung der Gewässer, deren schädliche Folgen sowie die Reinigung von Trink- und Schmutzwasser. 2. Aufl., Julius Springer, Berlin 1899. — ROBERT LAUTERBORN, Die Verunreinigung der Gewässer und die biologische Methode ihrer Untersuchung. August Lauterborn, Ludwigshafen a. Rh. 1908. — K. B. LEHMANN, Die Verunreinigung der Saale bei und in der Stadt Hof, ihre Ursachen und die Mittel der Abhilfe. Gutachten, erstattet im Auftrage des Stadtmagistrats Hof 1895. — C. MEZ, Mikroskopische Wasseranalyse. Anleitung zur Untersuchung des Wassers mit besonderer Berücksichtigung von Trink- und Abwasser. Julius Springer, Berlin 1898. — W. OHLMÜLLER und O. SPITTA, Die Untersuchung und Beurteilung des Wassers und des Abwassers. 3. Aufl., Julius Springer, Berlin 1910. — H. SALOMON, Die städtische Abwasserbeseitigung in Deutschland. Abwasser-Lexikon. Gustav Fischer, Jena 1906, Bd. I. und II, 1911 1 Ergänzungsbd. — ALBERT SCHIELE, Abwasserbeseitigung von Gewerben und gewerbereichen Städten. August Hirschwald, Berlin 1909 (als H. 11 der Mitteilungen aus der Prüfungsanstalt für Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung). — K. THUMM, Über Anstalts- und Hauskläranlagen. August Hirschwald, Berlin 1913. — J. H. VOGEL, Die Verwertung der städtischen Abfallstoffe. Paul Parey, Berlin 1896. — J. H. VOGEL, Die Abwässer aus der Kaliindustrie, ihre Beseitigung und ihre Einwirkung in und an den Wasserläufen. Gebr. Bornträger, Berlin 1913. — Wassergesetz, Das neue preußische. Textausgabe mit einer Einführung und Sachregister. Karl Heymann, Berlin 1913. — CURT WEIGELT, Vorschriften für die Entnahme und Untersuchung von Abwassern und Fischwassern nebst Beiträgen zur Beurteilung unserer natürlichen Fischgewässer. Deutscher Fischerei-Verein, Berlin 1900. K. IMHOFF, Fortschritte der Abwasserreinigung, Berlin 1925. — J. KÖNIG und H. LACOUR, Die Reinigung städtischer Abwasser in Deutschland nach den natürlichen biologischen Verfahren. Berlin 1915. — K. THUMM, Abwasserreinigungsanlagen, ihre Leistungen und ihre Kontrolle vom chemisch-praktischen Standpunkt. Berlin 1914. — JULIUS WILHELMI, Kompendium der biologischen Beurteilung des Wassers. Jena 1915.

Periodische Schriften: Arbeiten aus dem Reichs-Gesundheitsamt. Julius Springer, Berlin, seit 1885. — Archiv für Hygiene. München und Berlin, R. Oldenbourg, seit 1893. — Fischerei-Zeitung, Allgemeine. Herausgegeben vom Bayerischen und Deutschen Fischerei-Verein, München, seit 1876. — Gesundheits-Ingenieur, München und Berlin, R. Oldenbourg. — Hygienische Rundschau. Berlin, August Hirschwald, seit 1891. — Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung, Gas- und Wasserfach. München nnd Berlin, R. Oldenbourg, seit 1858. — Mitteilungen aus der Landesanstalt für Wasser-, Boden- und Lufthygiene. Berlin, August Hirschwald, seit 1902. — Technisches Gemeindeblatt. Berlin, Karl Heymann, seit 1897. — Deutsche Vierteljahrschrift für öffentliche Gesundheitspflege. Friedrich Vieweg & Sohn, Braunschweig, seit 1869. — Wasser und Abwasser. Zentralblatt für Wasserversorgung und Beseitigung flüssiger und fester Abfallstoffe. Berlin-Dahlem, seit 1909. — Zeitschrift für Hygiene. Leipzig, Veit & Co., seit 1886.

J. H. Vogel.

Acenaphthen ist ein im Steinkohlenteer enthaltener und lediglich aus diesem gewonnener, fester Kohlenwasserstoff der aromatischen Reihe von der Zusammensetzung $C_{12}H_{10}$. Es wurde 1867 von BERTHELOT im Steinkohlenteer aufgefunden (*A.* Suppl. 5, 372 [1867]; *Compt. rend. Acad. Sciences* **65**, 507) und bildet sich aus α-Äthylnaphthalin, wenn man diesen Körper durch hellrotglühende Porzellanröhren leitet:

CH_2-CH_2

$$C_{10}H_7 \cdot C_2H_5 = C_{10}H_6 \cdot C_2H_4 + H_2$$

(BERTHELOT und BARDY, *A.* **166**, 135), oder in gleicher Weise bei der Einwirkung von Äthylen auf Naphthalin (BERTHELOT, *A.* Suppl. **5**, 372 [1867]), oder schließlich bei der Einwirkung von Äthylen auf Benzol im weißglühenden Rohre (BERTHELOT, *Jahrber. Chem.* **1866**, 544).

Da es bei 279⁰ siedet, so ist es in den entsprechenden Fraktionen des Steinkohlenteers, also im Anthracenölvorlauf oder in den letzten Anteilen des Schweröls zu suchen, und es wird aus diesen in den Teerproduktenfabriken in größeren Mengen nach nicht allgemein bekanntem Verfahren hergestellt (vgl. *D. R. P.* 277 110 der GES. F. TEERVERWERTUNG, Duisburg-Meiderich). Die im Steinkohlenteer vorhandenen Mengen sind nicht unbeträchtlich; indessen ist die Gewinnung des

Acenaphthens wegen seiner großen Löslichkeit und, da in den entsprechenden Fraktionen auch andere feste Kohlenwasserstoffe von ähnlichen Eigenschaften vorhanden sind, nicht ganz einfach. Man bedient sich in der Hauptsache der fraktionierten Destillation und der Krystallisation. Acenaphthen besitzt in reinem Zustande ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen und schießt aus seiner Lösung in Alkohol oder Benzin in farblosen, charakteristischen Nadeln von bis zu mehreren Zentimetern Länge an, wodurch es sich von Fluoren und andern Teerkohlenwasserstoffen von ähnlichem *Kp.* gut unterscheidet. Es schmilzt bei 95° und siedet unzersetzt bei 279°.

Das im Handel befindliche Produkt ist meist 90—95%ig. Aus diesem erhält man leicht den Reinkörper durch Umkrystallisieren aus Lösungsmitteln, besonders Alkohol (vgl. auch BEHR und DORP, *A.* **172**, 264 [1874]), in dem es in der Hitze leicht, in der Kälte schwer löslich ist.

Es bildet mit Schwefelsäure eine Sulfosäure, mit Brom Bromacenaphthen und wird durch Salpetersäure nitriert. Das orangefarbige Pikrat $C_{12}H_{10} \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ schmilzt bei 161° und ist sehr beständig.

Bei der Oxydation gibt das Acenaphthen je nach den Bedingungen Acenaphthenon, Acenaphthenchinon, Naphthalsäure und schließlich Hemimellithsäure.

Die katalytische Oxydation mit Luft und Metalloxyden, am besten V_2O_5, liefert bei 400° nebeneinander Acenaphthenchinon, Naphthalsäureanhydrid, Naphthaldehydsäure und besonders Acenaphthylen, $C_{10}H_6 \cdot C_2H_2$ (BARRET CO., *A. P.* 1 439 500; *Chem. Ztrbl.* **1924**, I, 2823 sowie *I. G.*, *D. R. P.* 428 088, 441 163). Acenaphthen kann in Dampfform mit Wasserstoff bei 210—250° nach SABATIER und SENDERENS (*Compt. rend. Acad. Sciences* **141**, 953 [1905]), analog nach GODCHOT (*Bull. Soc. chim. France* [4] **3**, 529 [1908]) und nach V. BRAUN (*B.* **55**, 1682) im Druckautoklaven zum Tetrahydroacenaphthen (Tetraphthen), aber nach GOSWAMI (*Compt. rend. Acad. Sciences* **179**, 1269) mit einem Nickelkatalysator zu Tetra- und Dekahydroacenaphthen hydriert werden. Beim Behandeln mit Malonylchlorid wird Acenaphthen in Periacenaphthenindandion verwandelt, das bei der Oxydation in 1, 4 5, 8-Naphthalin-tetracarbonsäure übergeht (*D. R. P.* 439 511, *I. G.*).

Den Reingehalt eines Produktes an Acenaphthen kann man durch Oxydation zu Naphthalsäure, die unter bestimmten, scharf einzuhaltenden Bedingungen auszuführen ist, ermitteln.

Das Acenaphthen bzw. das Acenaphthenchinon hat in neuerer Zeit steigende Verwendung in der Teerfarbenindustrie gefunden, u. zw. besonders zur Herstellung von roten Küpenfarbstoffen. Die von GROB aufgefundene Reaktion besteht darin, daß man Acenaphthenchinon mit Oxythionaphthen oder seinen Abkömmlingen kondensiert und Produkte von nebenstehender Formel erhält, die unter dem Namen Cibascharlach G (*Ciba*), Thioindigoscharlach 2 G (*Kalle*) und Helindonscharlach C (*M. L. B.*) (s. d. und indigoide Farbstoffe) in den Handel kommen.

OC— ; —CO, —S> C=C—

Acenaphthenon, $C_{12}H_8O$, erhält man am besten, aber immerhin in schlechter Ausbeute beim Eintragen von Zinkstaub in eine siedende Eisessiglösung von Acenaphthenchinon (GRAEBE und GFELLER, *A.* **276**, 12 [1893]). Nach dem *D. R. P.* 230 237 der *BASF* kann es hergestellt werden, indem man das Chlorid oder Bromid der α-Naphthylessigsäure mit oder ohne Anwendung von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln mit Aluminiumchlorid behandelt. Es krystallisiert in farblosen Blättchen vom *Schmelzp.* 121°, ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol und schwer löslich in Ligroin. Beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig geht es in Acenaphthylen, $C_{12}H_8$, über. Durch Kondensation mit α-Isatin- oder Naphthisatinderivaten entstehen Küpenfarbstoffe (*D. R. P.* 237 819, *Bayer*), die aber offenbar nicht im Handel sind. Unter dem Einfluß von alkoholischer Lauge gibt es mit aromatischen Aldehyden gefärbte Kondensationsprodukte (REMO DE FAZI, *Chem. Ztrbl.* **1924**, II, 2584), die durch Verschmelzen mit Ätzalkalien in Küpenfarbstoffe übergehen (*Kalle*, *A. P.* 1 497 231, *Chem. Ztrbl.* **1924**, II, 2426).

CO-CH_2

Acenaphthenchinon entsteht bei der Oxydation von Acenaphthen mit Eisessig und Natriumbichromat, die unter genau einzuhaltenden Bedingungen auszuführen ist, wenn man gute Ausbeuten erhalten will (vgl. GRAEBE und GFELLER, *A.* **276**, 4 [1893]). Als Nebenprodukt entsteht Naphthalsäure. Das Monoxim entsteht bei der Behandlung des Acenaphthens mit salpetriger Säure (REISSERT, *B.* **44**, 1750). Beim Verreiben mit Schwefelnatrium und wenig Wasser gibt es eine prächtige Blaufärbung (vgl. *Kalle, D. R. P.* 224 979). Acenaphthenchinon krystallisiert und sublimiert in gelben Nadeln vom *Schmelzp.* 261° und dient zur Herstellung von Küpenfarbstoffen (s. u.).

CO-CO

Naphthalsäure, Naphthalin-1,8-dicarbonsäure $C_{10}H_6(COOH)_2$, wird bei der Oxydation von Acenaphthen mit Chromsäuregemisch erhalten (BEHR und DORP, A. **172**, 266 [1874]; GRAEBE und GFELLER, *B.* **25**, 653 [1892] sowie katalytisch nach *D. R. P.* 428 088 s. o.) und bildet lange, verfilzte, sehr dünne Nadeln. Sie ist fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in Äther, leicht löslich in warmem Alkohol. Naphthalsäure schmilzt nicht unzersetzt, sondern geht bei 140—150° in das Anhydrid über. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat gibt sie Hemimellithsäure (Benzoltricarbonsäure-1, 2, 3) (GRAEBE und LEONHARDT, *A.* **290**, 217 [1896]).

Interessant ist die Überführung des Acenaphthens in Dekacyclen (Trinaphthylenbenzol, $C_{36}H_{18}$ vermittels Schwefels (REHLÄNDER, *B.* **36**, 1583 [1903]; DZIWONSKY und BACHMANN, *B.* **36**, 962, 3768 [1903]) sowie seine Dehydrierung zu Acenaphthylen $C_{10}H_6 \cdot C_2H_2$ mittels Bleioxyds (BEHR uud DROP, *A.* **172**, 276 [1874]; *B.* **6**, 753 [1873]).

Literatur: Die Chemie von Acenaphthen und seinen Derivaten. *Chem. Ztrbl.* **1921**, IV, 1065; **1922**, I, 556. *Sielisch (Weger).*

Acetaldehyd (Äthanal), $CH_3 \cdot CHO$, kommt im Rohsprit, spurenweise im Wein und im rohen Holzgeist vor. Ein Teil der früheren Erzeugung stammte aus den bei der Fraktionierung des Rohsprits und der Holzdestillate anfallenden Vorläufen. Der Acetaldehyd ist das erste Oxydationsprodukt des Äthylalkohols, aus dem er früher durch Oxydation mit Bichromat und Schwefelsäure gewonnen worden ist. Diese Erzeugungsweise kommt seit dem Jahre 1916 nicht mehr in Betracht. Seit dieser Zeit wird Acetaldehyd fast ausschließlich aus Acetylen, u. zw. in sehr großen Mengen zur Weiterverarbeitung auf andere organische Verbindungen, hergestellt, nach der Reaktionsgleichung: $C_2H_2 + H_2O = C_2H_4O$.

Die Vereinigung von Acetylen und Wasser findet unter der katalytischen Wirkung stark saurer, vorzugsweise schwefelsaurer Quecksilbersalzlösungen statt. Das Acetylen bildet dabei zunächst mit dem Quecksilbersalz eine Additionsverbindung, die durch die Säure sofort unter Bildung von Aldehyd und Rückbildung des Salzes zerlegt wird. Die erste Veröffentlichung, welche die Möglichkeit der Verwendung dieser Reaktion für eine industrielle Synthese andeutete, rührt von H. ERDMANN und P. KÖTHNER (*Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **18**, 48 [1898]) her. Darnach bildet sich beim Hindurchleiten von Acetylen durch heiße 45%ige Schwefelsäure, die gleichzeitig Quecksilberoxyd enthält, Acetaldehyd in geringen Mengen (4—5% d. Th.). Es bedurfte aber noch fast zweier Jahrzehnte, um die industrielle Synthese zu entwickeln, obgleich diese sich heute ähnlicher Mittel wie diese Autoren bedient. Die erste Patentanmeldung rührt von A. WUNDERLICH aus dem Jahre 1907 (*Friedländer* **9**, 55) her, wonach Acetylen auf Mercurisalz bei Gegenwart von wässeriger Schwefelsäure unterhalb ihrer Siedetemperatur, zweckmäßig bei niedrigen Temperaturen, einwirken gelassen wird. Die Anmeldung hat jedoch zu einem Patent nicht geführt. Auf ein Verfahren, das unter ähnlichen Bedingungen arbeitet — Einleiten von Acetylen unter Rühren bei 25° in 45%ige Schwefelsäure, die etwas Quecksilberoxyd enthält —, hat N. GRÜNSTEIN 1910 das *D. R. P.* 250 356 und *Zus. P.* erhalten. Nach dieser Arbeitsweise sind leicht reichliche Mengen von Acetaldehyd und Paraldehyd zu erhalten. Gleichwohl ist dieses Verfahren technisch nicht ausführbar gewesen, weil gleichzeitig Polymerisations- und Kondensationsprodukte entstehen, und weil die Notwendigkeit, den Aldehyd von Zeit zu Zeit durch Abdestillieren zu entfernen, ein kontinuierliches Arbeiten ausschließt.

Das Arbeitsprinzip der industriellen Synthese, wie sie heute allgemein ausgeführt wird, ist in den Patenten des CONSORTIUMS FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE ausgesprochen worden (*Ö. P.* 80901, Prior. 1912 und 1913; *A. P.* 1 107 019, E. BAUM und M. MUGDAN). Hiernach ist es wesentlich, bei einer Temperatur der quecksilberhaltigen Schwefelsäurelösung zu arbeiten, bei der der Aldehyd abdestilliert, und einen Überschuß von Acetylen durch diese Reaktionsflüssigkeit hindurchzuleiten. Der in dem Acetylenüberschuß enthaltene Aldehyd wird dabei durch Absorptions- oder Kondensationsapparate abgeschieden und der Acetylenüberschuß mittels einer Pumpe immer wieder dem Reaktionsapparat zugeführt. Dieses Verfahren arbeitet kontinuierlich. Der Acetylenüberschuß im Reaktionsapparat hat die wichtige Bedeutung, aus der Flüssigkeit und aus der Gasphase den Aldehyd alsbald nach seiner Bildung weitgehend zu entfernen. Hierdurch wird sowohl dessen Verharzung durch die saure Flüssigkeit verhindert, wie die Aldehydbildungsgeschwindigkeit dauernd hochgehalten. Die letztere würde ohne die Zirkulation rasch auf Null heruntersinken, weil der sich im Reaktionsapparat ansammelnde Dampf des flüchtigen Aldehyds den Zutritt des Acetylens zur Flüssigkeit verhindern würde. Das *D. R. P.* 425 665 (1912, ausgegeben 1926) von N. GRÜNSTEIN benennt die für die Ausführung des Zirkulationsverfahrens zweckmäßigsten Schwefelsäurekonzentrationen 15—35% und Temperaturen 50—80°.

Bei dem Prozeß wird das katalytisch wirkende Quecksilbersalz durch eine die Hauptreaktion begleitende, aber mit sehr viel geringerer Geschwindigkeit verlaufende und bislang noch nicht vermeidbar gewesene Nebenreaktion zu Quecksilber reduziert. Dieses fällt als ein Schlamm aus, der von Zeit zu Zeit aus dem Reaktionsapparat entfernt und wieder in Quecksilberoxyd übergeführt werden muß. Nach den *D. R. P.* 307 518 und 332 202 wird der Schlamm zunächst durch Erhitzen und Trocknen in metallischen Regulus übergeführt. Die weitere Überführung des letzteren in Oxyd geschieht nach *Schw. P.* 63569 des CONSORTIUMS durch elektrolytische Oxydation in Sodalösung, wobei nach den *D. R. P.* 356 507 und 315 656 die Oxydationsausbeute durch Zusatz einer geringen Menge von Chloriden sowie von Kolloiden wesentlich verbessert wird. Das *D. R. P.* 360 417 von *Griesheim* und N. GRÜNSTEIN bewirken die Regenerierung gleichfalls durch elektrolytische Oxydation, die hier aber in der sauren Reaktionsflüssigkeit selbst durchgeführt wird, in die eine von einem Quecksilberüberschuß umgebene Anode eintaucht. Nach einem Verfahren des ELEKTRIZITÄTSWERKES LONZA (*D. R. P.* 310 994) findet die Oxydation des Quecksilbers durch Behandeln mit Sauerstoff bei Gegenwart von Stickoxyden als Sauerstoffüberträger statt.

Einen andern Weg zur Regenerierung des Katalysators sind *M. L. B.* (*D. R. P.* 292 818, 293 070, 299 466, 299 467) gegangen. Sie setzten der quecksilberhaltigen Säurelösung Ferrisalz oder ähnliche Oxydationsmittel zu, die die Eigenschaft haben, das Quecksilber zu oxydieren, nicht aber den gebildeten Aldehyd. Der Quecksilberkatalysator wird durch diesen Zusatz so lange wirksam gehalten, bis das Ferrisalz größtenteils zu Ferrosalz reduziert ist. Dieses letztere wird bei dem Verfahren von Zeit zu Zeit abgelassen und durch Salpetersäure oxydiert. Hier ist also die Regenerierung des Quecksilberschlammes durch die der sauren Ferrosalzlösung ersetzt.

Bei der technischen Durchführung des Verfahrens wird für gute Durchmischung des schweren Quecksilbersalzes, der Lösung und des Gases Sorge getragen. Das Material des Reaktionsapparates hat gleichzeitig der korrodierenden Wirkung der Säure und der amalgamierenden Wirkung des Quecksilbers zu widerstehen; keramisches Material, mit Hartgummi überzogenes Eisen, siliciumreiches Eisen werden angewendet. Die Zirkulationsapparatur: Reaktionskessel, Kondensationsapparate, Pumpe, bildet ein geschlossenes Anlagensystem (s. Abb. 68), in das nach Maßgabe des Verbrauches des Acetylens dieses einströmt. Es wird zumeist gereinigtes Acetylen angewendet, um die Bindung von Quecksilbersalz durch die

phosphor- und schwefelhaltigen Verunreinigungen zu vermeiden. Bei dem Prozeß der Aldehydbildung werden auf 1 *kg* Aldehyd 770 *Cal.* frei. Die Abführung dieser großen Wärmemenge durch die genannten, die Wärme schlecht leitenden Materialien hat Schwierigkeiten. Diese werden nach dem *A. P.* 1 489 915 von E. BAUM und M. MUGDAN in einfacher Weise dadurch umgangen, daß der kreisende Acetylenüberschuß so reguliert wird, daß die Wärmemenge, die durch die Verdampfung der heißen Flüssigkeit im Gasstrome gebunden wird, gleich der Reaktionswärme wird. Die Abscheidung des Acetaldehyds wird teils durch Kälte, teils durch Auswaschung mit Wasser bewirkt. Aus dieser Lösung wird der Aldehyd durch Fraktionierung in hoher Reinheit isoliert. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Darstellung: Das Acetylen wird z. B. nach dem genannten Patente unter starker Rührung in einen Tonkessel eingeleitet, der 350 *l* 15%ige Schwefelsäure von 75° enthält. 1 *kg* Quecksilberoxyd wird stündlich zugegeben und das durch Verdampfung und die Reaktion verschwindende Wasser in den Kessel zufließen gelassen. 8—9 m^3 Acetylen wandeln sich stündlich in Acetaldehyd um. Dabei wird ein Gasüberschuß von 11—13 m^3 zirkulieren gelassen. Unter diesen Verhältnissen von Temperatur und Zirkulation führt die Wasserverdampfung die gesamte Reaktionswärme ab, so daß keine Kühlung benötigt wird.

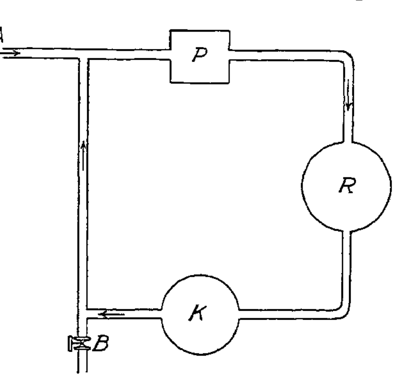


Abb. 68. Schema für die Herstellung von Acetaldehyd.
A Eintritt des Acetylens; *P* Zirkulationspumpe; *R* Reaktionsapparat; *K* Kondensation; *B* Abgasaustritt.

Die oben beschriebenen Verfahren sind von vielen Seiten zum Gegenstande von Patenten, hauptsächlich im Auslande, gemacht worden, die jedoch praktisch brauchbare Verbesserungen nicht gebracht haben. Sehr ausführliche, aber vielfach unzutreffende oder teilweise heute überholte Angaben über das Verfahren bringen unter andern *Chim. et Ind.* (5, 239—256, 398—408, 518—528 [1921]) sowie *Chem. metallurg. Engin.* (**1920**, 847).

Synthetischer Acetaldehyd wird nach dem Verfahren des CONSORTIUMS seit 1916 von der DR. ALEXANDER WACKER GESELLSCHAFT FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE in Burghausen in Oberbayern, nach dem Verfahren von *M. L. B.* seit 1917 in Knappsack a. Rh. in sehr großem Maßstabe hergestellt. Weitere Erzeugungsstätten, die nach dem Verfahren des CONSORTIUMS arbeiten, wurden durch das ELEKTRIZITÄTSWERK LONZA in Visp (Schweiz), in Villadossola (Italien) und in Bozel (Frankreich) errichtet. Seit 1918 wird auch in Canada von der CANADIAN ELECTRO PRODUCTS CO. in Montreal synthetischer Acetaldehyd erzeugt. Der Mangel an Aceton und Essigsäure während des Krieges hat die industrielle Entwicklung dieser Synthese sehr gefördert. Heute ist erhebliche Überproduktion vorhanden.

Zur Durchführung der Synthese kann an Stelle der wässerigen Schwefelsäure nach dem *E. P.* 5132 (1915) des CONSORTIUMS FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE und *F. P.* 475 853 von G. BOITEAU auch eine Eisessiglösung von Quecksilbersulfat angewendet werden. Dabei muß das für die Reaktion erforderliche Wasser allmählich im Verhältnis von 1 *Mol* auf 1 *Mol* absorbiertes C_2H_2 bei 80—85° unter Kreisenlassen eines C_2H_2-Überschusses einfließen gelassen werden. Das sich dabei primär bildende Anlagerungsprodukt von Acetylen und Essigsäure, das Äthylidendiacetat, zersetzt sich bei diesem Verfahren alsbald nach seiner Bildung unter der Einwirkung des Wassers in Acetaldehyd und Essigsäure. Obwohl die Geschwindigkeit dieser Reaktion weit größer ist als die in wässeriger Lösung, hat das Verfahren keine Bedeutung gewonnen.

Um die Unbequemlichkeiten, die das Arbeiten mit dem Quecksilber bildet, zu umgehen, hat man sich bemüht, von diesem Katalysator loszukommen. Bei den Arbeiten mit Flüssigkeiten ist dies bisher nicht gelungen. Dagegen läßt sich die Bildung von Acetaldehyd nach Patenten der CHEMISCHEN FABRIK RHENANIA, C. B. STUER und G. GROB (*D R. P.* 365 285, 379 596, 369 515), *Scheideanstalt* (*D. R. P.* 334 357) und E. F. SCHELLER (*A. P.* 1 244 901/2) durch Hindurchleiten von Wasserdampf und Acetylen durch Röhren bewirken, die auf 300—600° gehalten werden und mit Raseneisenerz und andern, vorzugsweise Eisenoxyd enthaltenden Kontakten oder auch mit Molybdänsäure gefüllt sind. Nach A. WOHL (*Chem. Ztg.* **1922**, 863) gelingt es bei Anwendung von Zinkvanadat als Kontakt bei 380° mit einem sehr großen Überschuß von Wasserdampf eine Ausbeute von 65% zu erhalten. Auch diese Verfahren haben sich bisher nicht zu technischen Prozessen ausbilden lassen, weil die Geschwindigkeit der Reaktion zu gering ist und sich Nebenprodukte nicht vermeiden ließen.

Andere Darstellungsmethoden. Während des Krieges sind beträchtliche Mengen Acetaldehyd neben Glycerin durch Vergärung von Zucker unter Sulfitzusatz erzeugt worden (s. unter Glycerin). Dieses Darstellungsverfahren kam in der Nachkriegszeit nicht mehr in Betracht.

Nicht unwichtig ist, besonders für die Verhältnisse in Amerika, wo der Spritpreis niedrig ist, die Darstellung des Acetaldehyds aus Alkohol durch Dehydrogenisierung von dessen Dampf an heißen, vorzugsweise kupferhaltigen Kontakten nach der Gleichung $C_2H_6O = C_2H_4O + H_2$. Nach dem *A. P.* 1 555 539 der ROESSLER & HASSLACHER CHEMICAL CO. in New York wird Alkoholdampf bei 425° über Granalien, die aus einer Kupferzinklegierung bestehen, geleitet. Es entstehen dabei nur wenig Nebenprodukte. Die Reaktion verbraucht Wärme. Nach dem *D. R. P.* 422 729 der HOLZVERKOHLUNGSINDUSTRIE A. G. in Konstanz kann die Aldehydbildung aus Alkohol ohne Wärmezufuhr durch gleichzeitige Anwendung von Luft, ähnlich wie bei dem Prozeß der Formaldehyderzeugung aus Methanol, an Drahtnetzen aus Silber mit über 90% Ausbeute durchgeführt werden.

Eigenschaften. *Kp* 20,8°; *Fp* — 124,6°; D_{4}^{10} 0,792. Verbrennungswärme (fl. konst. Dr.) pro 1 *kg* 6334 *Cal.*, Verdampfungswärme 137 *Cal.* Acetaldehyd ist mit Wasser in jedem Verhältnis unter Erwärmung mischbar.

Verwendung. Der Acetaldehyd ist außerordentlich vielseitiger Umwandlung fähig. Seit er durch die Synthese, die letzten Endes vom Kohlenstoff des Koks (bzw. der Holzkohle) ausgeht, zu verhältnismäßig niedrigem Preise in beliebiger Menge verfügbar geworden ist, ist er eines der wichtigsten Zwischenprodukte für die Herstellung der Verbindungen mit zwei und — unter Verwertung der Aldolkondensation — auch mit vier Kohlenstoffatomen geworden. Als Handelsprodukt spielt er — für die Weiterverarbeitung auf Riechstoffe — nur eine geringfügige Rolle.

Der Transport des Acetaldehyds findet am bequemsten in der Form des Paraldehyds ($C_6H_{12}O_3$) statt, aus dem er durch Destillation mit einer geringen Menge Säure leicht wieder erhalten werden kann. Paraldehyd wird industriell, beispielsweise nach dem *D. R. P.* 319 368, in der Weise dargestellt, daß Acetaldehyd unter Kühlung in Paraldehyd, der etwas Schwefelsäure enthält, einfließen gelassen wird. Darnach wird die Säure mit Natriumacetat neutralisiert und das neben dem Paraldehyd nur wenig Acetaldehyd enthaltende Gemisch durch Fraktionierung aufgearbeitet. Paraldehyd (*Kp.* 124°, *Schmelzp.* 10,5°, *spez. Gew.* 0,994, Verbrennungswärme pro 1 *kg* konst. Druck 6160) wird als Schlafmittel verwendet, heute jedoch nur mehr in geringen Mengen. Über seine Verwendung zur Reinigung von Braunkohlenbenzin s. *Chem. Apparatur* **1927**, 140; *Chem. Ztrlbl.* **1927**, I, 1254. Verwendung als Homogenisierungsmittel für Motorbrennstoffe, s. *D. R. P.* 437 322.

Nicht unerhebliche Bedeutung hat das bei der Darstellung des Paraldehyds in geringer Menge anfallende, meist in Paraldehyd gelöst bleibende Stereoisomere

desselben, der Metaldehyd, als fester Brennstoff gefunden, für welchen Zweck sich der mit schwachleuchtender Flamme restlos verbrennende und dabei 6130 *Cal.* (gegen 6000 des Brennsprits) gebende Stoff ausgezeichnet eignet (*D. R. P.* 325 151 des ELEKTRIZITÄTSWERKS LONZA). Es wird in kleinen Briketts unter dem Namen „Meta" von der META A. G. in Genf in den Handel gebracht. Nach dem *D. R. P.* 396 344 dieser Firma entstehen bei der Umwandlung des Acetaldehyds in Paraldehyd dann größere Mengen (bis 8%) Metaldehyd, wenn für die Umwandlung kleine Mengen der Haloide der Alkali-Erdalkali-Erdmetalle und des Titans gleichzeitig mit Säure bei niedriger Temperatur verwendet werden. Der gebildete Metaldehyd wird abfiltriert, der Paraldehyd durch Destillation mit Säure wieder in Acetaldehyd verwandelt und die Operation immer wiederholt. Mit besonderem Vorteil werden Salze organischer Basen als Katalysatoren angewendet, da diese sich beim Brennen restlos verflüchtigen (*F. P.* 587 261). Um beim Lagern die allmähliche Rückverwandlung in Acetaldehyd unter der Einwirkung von Spuren anhaftenden Katalysators zu verhüten, wird das „Meta" nach *D. R. P.* 394 647 und 396 343 mit NH_3 oder Ammoniumcarbonat vorbehandelt (s. auch GANDILLON, Autogene Metallbearbeitung 1923, H. 19 und besonders H. DANNEEL, *Ztschr. angew. Chem.* **1926**, 1135).

Die wichtigsten Prozesse der Verarbeitung des Acetaldehyds werden durch das beistehende Schema veranschaulicht. In ihm sind über den Umwandlungsprodukten die für ihre Erzeugung vorzugsweise angewendeten Katalysatoren angegeben. Das wichtigste Umwandlungsprodukt ist die Essigsäure. Näheres über die Verarbeitungsprozesse s. unter den betreffenden Produkten.

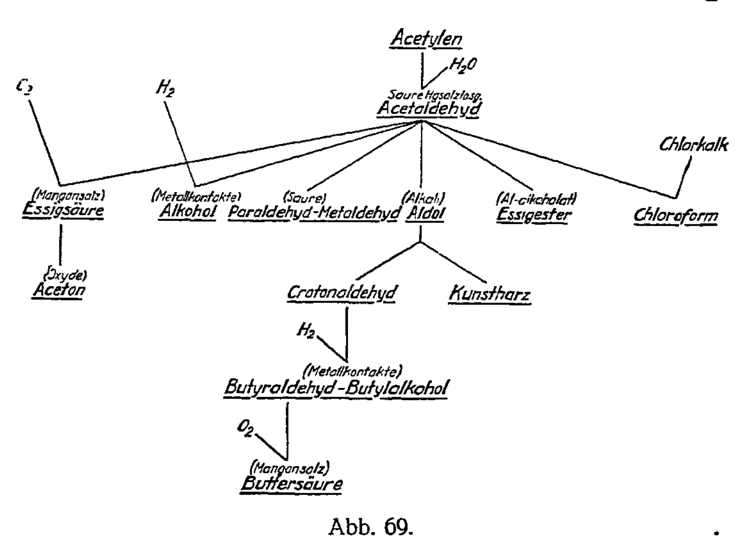


Abb. 69.

Zur Erkennung des Aldehyds dient am besten die Harzbildung beim Erhitzen mit Natronlauge und die Bildung des Silberspiegels beim schwachen Erwärmen mit alkalischer Silberlösung. Man verwendet für letztere Reaktion zweckmäßig eine Lösung von 3 *g* Silbernitrat in 30 *g* Ammoniak vom *spez. Gew.* 0,923, zu der man eine Lösung von 3 *g* Ätznatron in 30 *g* Wasser zufügt (TOLLENS, *B.* **15**, 1828 [1882]). Die Bestimmung des Aldehyds kann nach der Methode von M. RIPPER (*Monatsh. Chem.* **21**, 1079 [1900]) erfolgen. Die wässerige Aldehydlösung wird hiernach mit überschüssiger Kaliumbisulfitlösung versetzt, deren Jodtiter bekannt ist, und das unverbrauchte Sulfit zurücktitriert. Die Differenz entspricht der vorhandenen Aldehydmenge. Man wendet am besten ½%ige Aldehydlösung und eine Lösung von 12 *g* $KHSO_3$ in 1 *l* an. Vorteilhafter ist die folgende Methode von E. BAUM, deren Anwendung für Formaldehyd von A. BROCHET und R. CAMBIER (*Compt. rend. Acad. Sciences* **120**, 449 [1895]) empfohlen worden ist: Die (essigsäurefreie) Aldehydlösung wird mit einer vorher neutralisierten Hydroxylaminchlorhydratlösung versetzt und die bei der Reaktion

$$NH_2 \cdot OH \cdot HCl + CH_3 \cdot CHO = CH_3 \cdot CH : NOH + H_2O + HCl$$

freigewordene Salzsäure mit Methylorange als Indicator titriert.

Literatur: Eine gute Zusammenstellung der in Frage kommenden Patente s. *Naturwiss.* **1920**, 577, ferner J. H. VOGEL und A. SCHULZE-ALTENBURG, Carbid und Acetylen als Ausgangsmaterial für Produkte der chemischen Großindustrie. Leipzig 1924 (meist nur *D. R. P.*). – Technische, teilweise überholte Angaben über die Herstellung von Acetaldehyd sowie eine allerdings unvollständige Übersicht über in- und ausländische Patente und sonstige Veröffentlichungen: M. DESCHIENS: Fabrication de l'acide acétique synthétique au départ du carbure de Calcium. *Chim. et Ind.* **5**, 239–256, 398–408, 518–528 (1921). – B. NEUMANN und H. SCHNEIDER. Überführung von Acetylen in Acetaldehyd und Essigsäure. *Ztschr. angew. Chem.* **33**, 189 (1920) (Laboratoriumsversuche).

M. Mugdan.

Acetale. Hierunter versteht man Verbindungen der Aldehyde mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen. Die wichtigsten sind Methylal, Äthylal, Acetal, Dimethylacetal und einige weniger bekannte aromatische Verbindungen. Die Darstellung aliphatischer Acetale geschieht zweckmäßig durch Einwirkung der Aldehyde, welche auch in polymerisierter Form zur Verwendung gelangen können, auf die Alkohole bei Gegenwart einer geringen Menge Säure oder eines andern Kondensationsmittels (E. FISCHER und G. GIEBE, *B.* **30**, 3053 [1897]; ferner *Friedländer* **6**, 20; ADKINS, NISSEN, *Journ. Amer. chem. Soc.* **44**, 2749 [1922]; ADAMS, ADKINS, *Journ. Amer. chem. Soc.* **47**, 1358 [1925]). Die Acetale wirken — in relativ großen Gaben innerlich angewendet — schlaferregend (MERING). Über die Theorie der Narkose durch Inhalationsanaesthetica (Acetale und andere Verbindungen) vgl. K. H. MEYER und H. GOTTLIEB-BILLROTH, *Ztschr. physiol. Chem.* **112**, 55 [1921].

Methylal, Methylendimethyläther, $CH_2(OCH_3)_2$, bildet eine farblose, bewegliche, neutral reagierende Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp_{760} 42,3°; D_4^{15} 0,86657. Methylal löst sich in 3 *Vol.* Wasser, mischt sich mit Alkohol, Äther, ätherischen und fetten Ölen. Beständig gegen Alkalien, wird es von Säuren leicht in Formaldehyd und Methylalkohol gespalten.

1 *kg* Paraformaldehyd wird mit 2½ *kg* 1%iger methylalkoholischer Salzsäure 12—15^h auf 100° erwärmt. Man macht mit Natronlauge alkalisch und fraktioniert. Ausbeute 2 *kg*.

1 *kg* Formalin wird mit 1,5 *kg* 2%iger methylalkoholischer Salzsäure unter Kühlung gemischt. Dann trägt man allmählich 1 *kg* granuliertes Calciumchlorid ein. Das Methylal scheidet sich schnell ab u. s. w. Ausbeute 1,1 *kg*. Die Kondensation kann auch durch Salmiak bewirkt werden.

Äthylal, Methylendiäthyläther, $CH_2(O \cdot C_2H_5)_2$. *Kp* 89° (corr.); D^0 0,851. Die Verbindung löst sich bei 18° in 11 *Vol.* Wasser.

Auf 1 *kg* Formalin wendet man 1,2 *kg* 2,5%ige alkoholische Salzsäure und 1 *kg* granuliertes Calciumchlorid an. Ausbeute 1 *kg*. Bei Anwendung von Salmiak als Kondensationsmittel kann man quantitative Ausbeuten erzielen.

Acetal, Äthylidendiäthyläther, $CH_3 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$, ist eine farblose, ätherisch riechende, neutral reagierende Flüssigkeit. Kp_{760} 102,2°; D_4^{20} 0,8314. Es löst sich bei 25° in 18 Tl. Wasser und wird aus dieser Lösung durch Calciumchlorid ausgeschieden. Es ist mit Alkohol und Äther mischbar. Wie alle Acetale wird es von Säuren leicht in seine Komponenten gespalten, von Alkalien aber nicht angegriffen.

Man läßt in 4 *kg* 1%ige absolut alkoholische Salzsäure 1 *kg* Aldehyd einfließen. Die Temperatur darf auf 50° steigen. Nach 24^h gießt man die Flüssigkeit in das gleiche Volumen Wasser, welches eine genügende Menge Kalilauge oder Pottasche enthält, um die Säure zu binden. Das abgeschiedene Öl wird getrocknet und fraktioniert. Ausbeute 1,3 *kg*.

Dimethylacetal, Äthylidendimethyläther, $CH_3 \cdot CH(O \cdot CH_3)_2$, wird nach dem angegebenen Verfahren aus Acetaldehyd und 1%iger methylalkoholischer Salzsäure gewonnen. $Kp_{751,6}$ 62,7—63,3°; D^{14} 0,8590. Anwendung als Inhalationsanaestheticum.

Die Methylale aromatischer Aldehyde haben zum Teil angenehmen Geruch.

Methylenphenylglykoläther, „Jasmal", $\begin{matrix} C_6H_5-CH-O \\ | \\ CH_2-O \end{matrix}\!\!>\!CH_2$, ist eine farblose Flüssigkeit von charakteristischem Jasmingeruch. Kp_{12} 103°; *Kp* 218°; D^0 1,1334.

A. VERLEY, Courbevoie bei Paris, *D. R. P.* 109176: ein Gemisch von 50 Tl. Phenylglykol, 500 Tl. Wasser, 125 Tl. 66%iger Schwefelsäure und 100 Tl. Formalin (40%ig) wird kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Das abgeschiedene leichte Öl wird im Vakuum destilliert.

Die Verbindung kann als Riechstoff Anwendung finden. Im ätherischen Jasminblütenöl kommt sie nicht vor (HESSE, MÜLLER, *B.* **32**, 565 [1899]).

Acetalähnliche Kondensationsprodukte aus Glycerin und aromatischen Aldehyden stellt W. GERHARDT, Bonn (*D. R. P.* 253083) dar. *G. Cohn.*

Acetamid, $CH_3 \cdot CO \cdot NH_2$, bildet trigonale Krystalle, die in nicht völlig reinem Zustande einen ganz charakteristischen Geruch haben, rein aber geruchlos sind, leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in reinem Äther. *Schmelzp.* 82—83°; *Kp* 222° (corr.); *D* 1,159.

Es kann durch Einwirkung von Acetylchlorid auf stark gekühltes Ammoniakwasser gewonnen werden (O. ASCHAN, *B.* **31**, 2347 [1898]), ferner durch Erhitzen von saurem Ammonacetat (M. FRANÇOIS,

Journ. de Pharmacie et Chimie [6] **23**, 230 [1906]), am zweckmäßigsten aber durch Reaktion von Eisessig (5 *kg*) mit scharf getrocknetem Rhodanammon (3,15 *kg*). Man erhitzt die Mischung an einem nicht zu langen Kühlrohr je 10^h auf 120—130°, 140—160° und schließlich 170—180°, destilliert das Gemisch und zentrifugiert es nach völligem Erstarren. Wenn das Rohprodukt genügend hell ist, kann die Destillation umgangen und dadurch die Ausbeute etwas erhöht werden. Sie beträgt etwa 4 *kg* (J. SCHULZE, *Journ. prakt. Chem.* [2] **27**, 514 [1883]).

Acetamid dient zur Darstellung von Methylamin. Es kann bei der Herstellung gieß- und formbarer Ammoniumnitratsprengstoffe Verwendung finden (*Heyden*, *D. R. P.* 380 885, 380 886). Es bildet eine antiseptisch wirkende und Harnsäure lösende Verbindung mit Formaldehyd, $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot OH$ (*Kalle*, *D. R. P.* 164 610). Auch Methylendiacetamid $CH_2(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$ wurde zu therapeutischen Zwecken empfohlen (*Kalle*, *D. R. P.* 164 611). Die Quecksilberverbindung des Acetamids, $Hg(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$ (SCHÖLLER und SCHRAUTH, *B.* **42**, 784 [1909]), dient als Saatgutbeize (BEER, *D. R. P.* 354 658; *Du Pont*, *A. P.* 1 485 021). *G. Cohn.*

Acetanilid, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Farblose, glänzende, geruchlose Blätter (aus Wasser) oder rhombische Tafeln, von brennendem Geschmack. *Schmelzp.* 115 bis 116°; Kp_{760} 303,8° (i. D.); D^4 1,2105. Die Verbindung löst sich in 180 Tl. Wasser bei 6°, in 18 Tl. bei 100°, in 3,5 Tl. Weingeist, in etwa 47 Tl. Äther, in etwa 6,5 Tl. Chloroform. Löslichkeit in andern organischen Solventien s. A. SEIDELL, *Journ. Amer. chem. Soc.* **29**, 1088 [1907]. Acetanilid ist bei 95° merklich flüchtig (A. PUCKNER, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **19**, 390 [1906]). Das für medizinische Zwecke bestimmte Präparat soll frei von Farbe, Geruch, anorganischen Bestandteilen und Staub sein, sich farblos in *konz.* Schwefelsäure und Salpetersäure (*D* 1,153) lösen, mit Eisenchlorid keine Färbung geben und den angegebenen *Schmelzp.* zeigen (ED. RITSERT, *Pharmaz. Ztg.* **35**, 306 [1890]).

Zur Darstellung kleiner Mengen kocht man ein Gemisch von 200 *g* Anilin und 160 *g* Eisessig 8^h am Rückflußkühler. Letzterer soll so lang sein, daß das Reaktionswasser entweichen kann, während Eisessig und Anilin kondensiert werden. Darauf fügt man noch 40 *g* Eisessig hinzu und kocht 6^h, destilliert die Essigsäure möglichst ab und rührt den Rückstand mit warmem Wasser an. Das ausgeschiedene Acetanilid wird gewaschen und bei 120° getrocknet. Ausbeute 280 *g*. Es kann aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert werden.

Zur Darstellung im großen dient ein nahtloser Aluminiumkessel von 1¼" Dicke und 1400 *l* Inhalt. Er hält der korrodierenden Wirkung der Säure völlig stand. Umgeben ist er von einem eisernen eingemauerten Kessel. Der Luftraum zwischen beiden Gefäßen ist 1½" breit. Der Aluminiumkessel ist in üblicher Weise mit Destillationsvorrichtung versehen. Er wird mit 760 *kg* Anilinöl und 600 *kg* Eisessig (99%) beschickt und am ersten Tage gelinde erwärmt. Bei 120° kommt eine energische Reaktion in Gang. Es destillieren 70—75 *l* Essigsäure von 14—24% Gehalt ab. Am zweiten Tage läßt man 150 *kg* Eisessig nachfließen und heizt stärker an, so daß das Thermometer nachmittags 150°, abends 240° anzeigt. Während dieses Tages destillieren 4—5 Ballons (zu 35—37½ *l* Inhalt) Flüssigkeit über, deren Säuregehalt 28, 34, 45 und schließlich 70—75% beträgt. Man läßt nunmehr abkühlen und drückt die Schmelze am nächsten Morgen in schmiedeeiserne Pfannen, in denen sie erstarrt. Ausbeute 1050—1070 *kg* vom *Schmelzp.* 108—110° (ber. 1100 *kg*) (P. MÜLLER, *Chem. Ztg.* **36**, 1050, 1055 [1912]).

Mit 50%iger Essigsäure geht die Bildung des Acetanilids gleichfalls von statten. Man muß aber das Gemisch im Autoklaven 30^h lang auf 150—160° erhitzen (WM. J. MATHESON & Co., Ltd., New York, *D. R. P.* 98070; P. T. AUSTEN, Brooklyn und H. C. TUTTLE, New York, *A. P.* 578 394). Dieses Verfahren ist jedoch nicht zweckmäßig.

Acetanilid liefert bei der Einwirkung von Chlor 2,4-Dichlor-acetanilid, von Brom p-Brom-acetanilid. Der Organismus wandelt Acetanilid in Acetyl-p-aminophenol um, das als Ätherschwefelsäure oder Glykuronsäure zum Teil unter Abspaltung der Acetylgruppe ausgeschieden wird.

Acetanilid dient als Antipyreticum („Antifebrin") und Antineuralgicum, in Dosen von 0,25—0,5 *g*, hat aber vielfach unangenehme Nebenwirkungen, von denen neuere Antipyretica frei sind. Neurofebrin ist eine Mischung von Acetanilid und Neuronal (Diäthylbromacetamid). Acetanilid wird technisch in großem Maßstabe zur Darstellung von p-Nitranilin sowie von p-Aminoacetanilid gebraucht. Ein geringer Zusatz (bis 5%) von Acetanilid zum Celluloid wirkt stabilisierend auf dieses (ATSUKI, *C.* **1925**, I, 2517). Acetanilid macht auch Wasserstoffsuperoxydlösungen haltbar. Es wird in beträchtlichen Mengen zum Verfälschen von Riechstoffen (Piperonal, Vanilin, Moschus u. s. w.) benutzt.

Methylacetanilid, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ (Exalgin; *t. Meer*), bildet bei 101° schmelzende, farblose Krystalle und dient ebenso wie das bei 54,5° schmelzende Äthylacetanilid $C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ (Mannol; *t. Meer*) als Camphterersatzmittel in der Celluloidindustrie. *G. Cohn.*

Acetate, s. Essigsäure.

Acetatseide, s. Acetylcellulosen (Bd. I, 116) und Kunstseide.

Acetessigester, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, wurde von A. GEUTHER (*Arch. Pharmaz.* **166**, 97 [1863]) bei der Einwirkung von Natrium auf Essigsäureäthylester entdeckt. Alkylacetessigester wurden von F. FRANKLAND und B. F. DUPPA durch Einwirkung von Alkyljodiden und Natrium auf Essigester dargestellt (*A.* **135**, 217 [1865]; *A.* **138**, 205, 328 [1866]). J. WISLICENUS klärte die Reaktionen auf, die zur Bildung alkylierter Acetessigester führen (*A.* **186**, 161 [1877]).

Der Ester kann nicht nur in der Keto-, sondern auch in der Enolform $CH_3 \cdot C(OH) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ reagieren. Er wird von der Mehrheit der Chemiker jetzt als ein im Gleichgewicht befindliches allelotropes Gemisch von Keto- und Enolform aufgefaßt. Sein Gehalt an beiden Formen hängt von verschiedenen Umständen, der Art der Darstellung u. s. w. ab (A. HANTZSCH, *B.* **43**, 3049 [1910]; L. KNORR, C. ROTHE und H. AWERBECK, *B.* **44**, 1138 [1911]; K. H. MEYER, *A.* **380**, 212 [1911]). Das Natriumsalz leitet sich von der Enolform ab, weil nur diese zu direkter Salzbildung befähigt ist. Bei der Alkylierung tritt das Alkyl nicht an die Stelle des Metallatoms, sondern an den Kohlenstoff. Bei der Behandlung von Essigester mit Natrium entsteht wahrscheinlich als primäres Reaktionsprodukt eine Natriumverbindung, $\frac{CH_3}{NaO}\!\!>\!C\!<\!\frac{O \cdot C_2H_5}{O \cdot C_2H_5}$, die unter Abspaltung von Alkohol mit einem zweiten *Mol.* Essigester zu dem Natriumsalz des Acetessigesters zusammentritt (L. CLAISEN, *A.* **297**, 92 [1897]). Über die Theorie und den Verlauf der Synthese vgl. auch: K. H. MEYER, *A.* **398**, 49 [1913]; SCHROETER, *B.* **49**, 2697 [1916]; H. SCHEIBLER, *B.* **55**, 789 [1922]; *Ztschr. angew. Chem.* **36**, 6 [1923]; L. HIGGINBOTHAM und A. LAPWORTH, *Journ. chem. Soc. London* **121**, 2823 [1923]; K. H. MEYER, *Ztschr. angew. Chem.* **36**, 169 [1923].

Darstellung (vgl. COBENZL, *Chem.-Ztg.* **38**, 665 [1914]). Der zu verarbeitende Essigester (über seine Herstellung s. Essigsäure) muß absolut wasserfrei sein (metallisches Natrium darf innerhalb 15′ nicht einwirken, das Natrium muß blank bleiben). In der Praxis wird mit großem Überschuß an Essigester gearbeitet. Man verwendet auf 250 *kg* Essigester 25 *kg* Natrium. Das Natrium wird vorher in dünne Scheiben geschnitten und die Reaktion in einer kupfernen, mit Kühler versehenen Destillierblase ausgeführt. Der Essigester kommt zuerst in die Blase, nachdem man sich vorher genau überzeugt hat, daß diese absolut trocken ist und nirgends Wasser hinzutreten kann. Darnach werden die Natriumschnitten auf einmal eingefüllt, der Apparat geschlossen und angewärmt, bis die Wasserstoffentwicklung in der Vorlage bemerkbar wird. Hierauf wird der Heizdampf abgestellt und der Deckel der Destillierblase gekühlt, damit nur ein schwacher Strahl von Essigester überdestilliert, welcher stets wieder in die Blase zurückgeführt wird. Nach 2—3^h wird die Reaktion schwächer, und die Wasserstoffentwicklung läßt nach. Man stellt daher die Deckelkühlung ab, den Heizdampf im Doppelmantel an und erhitzt 7—8^h lang derart, daß stetig ein dünner Strahl von Essigester überdestilliert, welcher immer wieder in die Blase zurückgegossen wird. Nach Ablauf dieser Zeit hört die Wasserstoffentwicklung vollständig auf, die Reaktion ist also tatsächlich beendigt. Man drückt den Blaseninhalt, bestehend aus Natriumacetessigester, Alkohol und überschüssigem Essigester, in ein Gefäß, welches die zum Zersetzen des Alkoholats und Natriumacetessigesters nötige Menge 50%iger Essigsäure enthält. Zur Vorsicht schaltet man ein feinmaschiges Sieb dazwischen, welches etwa noch vorhandenes Natrium zurückhält und dadurch jede Gefahr beseitigt. Das Gefäß, in welchem die Umsetzung mit Essigsäure unter Umrühren stattfindet, ist kräftig zu kühlen, damit weder Alkohol noch Essigester verlorengehen kann. Die Flüssigkeit muß deutlich sauer reagieren; hierauf neutralisiert man mit Soda und läßt 10—12^h absitzen. Die untere, hellgelbe Schicht besteht aus einer Lösung von essigsaurem Natrium, welche,

nachdem durch Erhitzen Alkohol und Essigester vollständig entfernt worden sind, zwecks Gewinnung von Natriumacetatkrystallen eingedampft wird. Die spezifisch leichtere, aber dunklere obere Schicht besteht aus Acetessigester, Alkohol und Essigester; diese wird vollständig getrocknet, ev. durch trockene Soda oder geschmolzenes Natriumacetat, und dann durch Destillation in Alkohol, Essigester und Acetessigester getrennt; letzterer wird nochmals im Vakuum rektifiziert. Sowohl der zurückgewonnene Essigester als auch der bei der Reaktion gebildete Alkohol werden nach ihrer Reinigung und Konzentration wieder verwendet. Für die Umwandlung in Antipyrin (s. d.) kann nur ein völlig reines Produkt Verwendung finden. Da von der Reinheit des Acetessigesters das Gelingen der weiteren Reaktionen abhängig ist, seien folgende Ansprüche, die man an ihn stellen muß, angeführt: Bei seiner Destillation bei 750 *mm* Druck dürfen unter 180° höchstens 4% übergehen, 95% sollen bei 180—181° sieden. Er soll ferner allerhöchstens 0,5 *Gew.-%* Essigsäure (Phenolphthalein als Indicator) enthalten.

Eigenschaften. Acetessigester ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, die in Wasser wenig löslich und mit Wasserdampf flüchtig ist. Kp_{754} 181°; $Kp_{12,5}$ 71°; $D^{20,4}$ 1,0284; $D^{16,3}$ 1,0307. Er gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Durch Erhitzen mit verdünnten Säuren wird er in Aceton, Kohlendioxyd und Alkohol gespalten. Durch Erwärmen mit starken Alkalilaugen erleidet er außer dieser noch eine andere Zersetzung, nämlich in 2 *Mol.* Essigsäure.

Mit Ammoniak bildet der Ester Acetessigsäureamid und β-Aminocrotonsäureester, mit Anilin Acetessigsäureanilid und β-Anilinocrotonsäureester. Es hängt von den Versuchsbedingungen ab, welches Isomere überwiegt oder ausschließlich entsteht. Anilide der Acetessigsäure, welche in o-Stellung Halogen, Alkoxy- oder Aryloxygruppen enthalten, z. B. das o-Chloranilid, 3-Chlor-2-toluid, o-Anisidid, entstehen leicht aus dem Ester und der Base durch Erhitzen in einem indifferenten Lösungsmittel (*Bayer, D. R. P.* 256 621; *F. P.* 445 321). Durch Nitrieren von Acetessiganilid mit Salpeterschwefelsäure bei einer 0° nicht wesentlich übersteigenden Temperatur entsteht p-Nitroacetessiganilid, das man zu der p-Aminoverbindung reduzieren kann (*M. L. B., D. R. P.* 246 382).

Der Acetessigester besitzt die Fähigkeit, ungewöhnlich zahlreiche Umbildungen einzugehen. 2 Eigenheiten sind für seine technische Verwendung bedeutungsvoll, die Reaktionsfähigkeit seiner Methylengruppe und seine Neigung, ringförmige Kondensationsprodukte mannigfachster Art zu liefern. Vermöge der erstgenannten Eigenschaft gibt der Ester Halogen-, Metall-, Acyl- und Alkylverbindungen (s. Alkylieren), eine Isonitrosoverbindung und reagiert mit 1,2-Naphthochinon-4-sulfosäure (P. EHRLICH und C. A. HERTER, *Ztschr. physiol. Chem.* **41**, 385 [1904]) sowie mit Aldehyden. Es können 1 oder 2 *Mol.* Ester mit 1 *Mol.* Aldehyd zusammentreten. Im ersten Falle erhält man z. B. Methylenacetessigester (A. WÜLFING, Elberfeld, *D. R. P.* 80216), Äthylidenacetessigester (E. KNOEVENACEL, Heidelberg, *D. R. P.* 94132, 97734) und Citrylidenacetessigester (KNOEVENAGEL, *D. R. P.* 94122, 97734; HAARMANN & REIMER, Holzminden, *D. R. P.* 124 227; E. KNOEVENAGEL, *D. R. P.* 161 171; *Journ. prakt. Chem.* **97**, 288 [1918]), der zu β-Jononcarbonsäureester umgelagert werden kann (HAARMANN & REIMER, Holzminden, *D. R. P.* 124 228), im zweiten Falle z. B. Methylenbisacetessigester (KNOEVENAGEL, *D. R. P.* 74885).

Die Reaktionskraft der Methylengruppe befähigt den Ester, mit Diazoverbindungen zu kuppeln, eine Eigenschaft, die den Aniliden (Toluiden, Xylididen u.s.w.) erhalten bleibt, so mit Diazodehydrothiotoluidin (-xylidin)- und Primulinsulfosäure (*M. L. B., D. R. P.* 98761), mit Diazodehydrothiotoluidin (-xylidin) und -primulin (*M. L. B., D. P. R.* 100 781), mit Tetrazobenzidinsulfosäure und Analogen (*M. L. B., D. R. P.* 99381), mit Benzidintetrazochlorid und Derivaten (*M. L. B., D. R. P.* 100 612; E. WEDEKIND, *A.* **295**, 333 [1897]), mit Tetrazostilbendisulfosäure, Diazobenzolsulfosäure

und -disulfosäure (*M.L.B., D.R.P.* 101 917), mit o-Diazosalicylsäure ($CO_2H : OH : N_2 = 1:2:3$), o-Diazo-p-sulfo-salicylsäure, p-Nitro-o-diazo-salicylsäure (*M. L. B., D. R. P.* 158 148), mit 2-Diazophenolsulfosäure, 6-Nitro-2-diazophenol-4-sulfosäure, 4-Chlor-2-diazophenol-6-sulfosäure, 3-Diazo-2-kresol-5-sulfosäure u.s.w. (*M.L.B., D.R.P.* 160 040). S. auch *Bayer, D. R. P.* 402 869; *Griesheim, F. P.* 24574 [1921]. Diazophenyltrimethylammon wird mit α-Naphthylamin, p-Xylidin, m-Toluidin u.s.w. gekuppelt; die entstandenen Farbstoffe werden diazotiert und mit Acetessiganilid (-toluid, -xylidid) vereinigt (*M. L. B., D. R. P.* 105 319). Die Diazoverbindungen aus der Aminosulfosäure der Anthraisothiazole werden ferner mit dem Ester und seinen Aniliden gekuppelt (*Bayer, D. R. P.* 255 590). Aus den Diazokörpern der Sulfo- und Carbonsäuren des o-Aminophenols und seiner Derivate stellt man mit Acetessigester Monoazofarbstoffe her, die mit Hydrazinen zu Pyrazolonen kondensiert werden (*Bayer, D. R. P.* 229 179; cf. analoge Farbstoffe: C. BÜLOW, *B.* **31**, 3122 [1898]; **32**, 197 [1899]; **33**, 187 [1900]; derselbe und E. HAILER, *B.* **35**, 919 [1902]; derselbe und F. BUSSE, *B.* **39**, 2464 [1906]). Aus den Diazoverbindungen hydroxylfreier Mono- und Dinitroaniline gewinnt man durch Kuppelung mit Acetessiganilid gelbe bis gelbrote Azofarbstoffe (*M. L. B., D. R. P.* 257 488), aus Nitrobenzoyl-p-phenylendiaminsulfosäure substantive Farbstoffe, indem man die Diazoverbindung mit Acetessiganiliden kuppelt, dann die Nitro- zur Aminogruppe reduziert und den Farbstoff mit Phosgen behandelt (*M. L. B., D. R. P.* 257 689). p-Amino-acetessiganilid reagiert einerseits mit Diazoverbindungen; andererseits kann es auch selbst diazotiert werden (*M. L. B., D. R. P.* 246 382). Cf. E. COLLI, Bl. d. l. Soc. industr. Mulh. **73**, 210 [1903].

Die zweite wichtige Eigenschaft des Acetessigesters, seiner Alkylderivate und Amide ist seine Fähigkeit, mit den verschiedensten Substanzen zu Ringgebilden zusammenzutreten, zu Pyridinen, Chinolinen, Pyrazolen, Pyrimidinen, Isoxazolen, Pyrrol- und Furanverbindungen, Cumarinen u.s.w. Die weitaus überwiegende Zahl dieser Kondensationsprodukte hat nur wissenschaftliche Bedeutung. Technisch wertvoll sind vor allem die mit Hydrazinen (Phenyl,- Tolyl-, Naphthylhydrazin und vielen anderen Abkömmlingen) entstehenden Pyrazolone der allgemeinen Formel I, von denen das 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon überragende Wichtigkeit hat.

```
        R                     R
        N                     N
      /   \                 /   \
    N      CO      CH3·N        CO
    ‖       |               |        |
CH3·C——————CH2     CH3·C=========CH
        I.                    II.
```

Diese Pyrazolone enthalten noch die reaktionsfähige Methylengruppe des Acetessigesters und sind deshalb zur Kuppelung mit Diazoverbindungen befähigt. Eine ganze Reihe solcher Pyrazolonfarbstoffe (s. Azofarbstoffe) sind zu technischer Bedeutung gelangt. Durch Methylierung gehen die Pyrazolone in Verbindungen vom Typus II über, von denen viele medizinische Verwendung gefunden haben, so das Antipyrin, das 1-Phenyl-2,3-dimethylpyrazolon.

Über die Kondensation des Acetessigesters mit α-Aminoanthrachinon, s. *Bayer, D. R. P.* 185 548, *F. P.* 382 676, *F. P.* 28765 [1906]. Ferner ist der Farbstoff Anthracengelb (s. d.) beachtenswert. Er bildet das Dibromid des Dioxy-β-methylcumarins, welches durch Vereinigung von Acetessigester mit Pyrogallol entsteht (M. WITTENBERG, *Journ. prakt. Chem.* [2] **26**, 68 [1882]; H. v. PECHMANN und C. DUISBERG, *B.* **16**, 2127 [1883]; *Bayer, D. R. P.* 52927, *E. P.* 8411 [1890]).

Aus dem Vorstehenden ergibt sich die Verwendung des Acetessigesters. Er dient zur Herstellung zahlloser wissenschaftlicher Präparate — erwähnt sei das in der Analyse gebrauchte Dimethylglyoxim —, vieler Farbstoffe (Dianilgelb 3 G u. s. w., s. o.), zur Gewinnung von Acetessiganiliden und ihren Azofarbstoffen, von Pyrazolonfarbstoffen (Dianilgelb R, 2 R, Eriochromrot B, Flavazin L, S, Pigmentchromgelb L, Pigmentechtgelb R, G, Radialgelb G, 3 G, Xylengelb 3 G, Xylenlichtgelb 2 G, R), von therapeutisch wertvollen Substanzen (Antipyrin Salipyrin, Pyramidon, Neopyrin, Melubrin).

Ausführliche Übersichten über die Umsetzungen des Acetessigesters findet man in BEILSTEINS Handbuch der organischen Chemie. 4. Aufl. [1921], Bd. III, S. 632 sowie in VICTOR MEYER und PAUL JACOBSONS Lehrbuch der organischen Chemie. 2. Aufl. [1913], Bd. I, Teil 2, S. 1125. *G. Cohn (A. Hempel).*

Acetin. Die reinen Acetine, d. h. Mono-, Di- und Triacetylglycerin (A. C. GEITEL, *Journ. prakt. Chem.* [2] 55, 417 [1897]), werden in der Technik nicht gebraucht. Unter „Acetin" schlechtweg versteht man ein Rohprodukt, welches ein Gemisch von Mono- und Di- neben wenig Triacetin darstellt. Zu seiner Gewinnung kocht man Glycerin mit etwa der doppelten Menge Eisessig 48^h lang am Rückflußkühler und destilliert dann die überschüssige Essigsäure ab (s. auch DA COSTA, KHEIFETZ, *F. P.* 540362). Das Präparat findet in der Zeugdruckerei Verwendung (s. Druckerei).

Es hat ein ausgezeichnetes Lösungsvermögen für basische Farbstoffe, insbesondere für Induline, ferner auch für Tannin. Seine Flüchtigkeit ist gering; auch greift es die Faserstoffe nicht an. Diese Eigenschaften fehlen ganz oder teilweise andern Lösungsmitteln, wie Oxalsäure, Weinsäure, Äthylweinsäure, die gleich dem Acetin den Zweck verfolgen, während des Druckens und Dämpfens den Farbstoff und das Tannin in Lösung zu halten, damit diese Substanzen in gelöstem Zustande in die Faser eindringen und sich auf ihr zu dem unlöslichen, fest auf der Faser haftenden Farbstofftannat vereinigen können. Nach älteren Methoden war es nur auf Kosten der Haltbarkeit der Faser möglich, mit Indulinen intensive, klare und völlig fixierte Färbungen zu erzielen (*BASF, D. R. P.* 37064). Eine bei 80–90° hergestellte Lösung von 1 Tl. Indulin in 4 Tl. Acetin kommt als „Acetinblau" (s. d.) in den Handel (s. auch F. DESHAYES, *F. P.* 582957).

Cellulosefettsäureester kann man gut färben, wenn man den wässerigen Farbstofflösungen Acetin zusetzt (FÜRST-GUIDO-DONNERSMARCKsche KUNSTSEIDEN- UND ACETATWERKE, Sydowsaue, *D. R. P.* 228867). Acetin hat die Fähigkeit, Acetylcellulose zu erweichen und sie plastisch zu machen (DULITZ, *A. P.* 1520054). Die Verfahren sind aber ohne Bedeutung geblieben. *G. Cohn.*

Acetinblau R, R extra N (*I. G.*) ist die Auflösung von Indulin (s. d.) in Acetin (*Friedländer* **1**, 293). Der Farbstoff ist mittelmäßig lichtecht, aber genügend waschecht und dient in erster Linie im Blaudruck als Indigoersatz. *Ristenpart.*

Aceton (Dimethylketon), $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$, ist das einfachste Keton. Es ist schon 1595 von LIBAVIUS beobachtet worden; genauer untersucht haben es BERGUIN, BAYLE, BECHER, LÉMERY (vgl. KOPP, Geschichte der Chemie. IV, 342 ff.); DEROSNE nannte es Pyroessigäther. Seine Zusammensetzung wurde von A. DUMAS (*Ann. Chim.* [2] **49**, 208 [1832]) sowie J. LIEBIG (*A.* **1**, 225 [1832]) und die Formel durch CHANCEL sowie GERHARDT festgestellt. Aceton ist eine eigenartig riechende Flüssigkeit. *Kp* 56,5°; *Schmelzp.* –94,9°; D_4^0 0,81378, D_4^{15} 0,79705; D_4^{30} 0,77986. Seine wichtigsten für die Technik in Frage kommenden physikalischen Konstanten sind durch folgende Zahlen charakterisiert:

Kritische Temperatur 234,4°; latente Verdampfungswärme für 1 *kg* 125,28 *Cal.* bei 56,3°; Verdampfungswärme rund 140,5 *Cal.* bei 0°; *Vol.-Gew.* des Dampfes (Luft = 1) 2,0025. 1 *l* Acetondampf wiegt bei $0°_{760}$ 2,5896 *g*.

Die Dampfspannung des Acetons beträgt bei verschiedenen Temperaturen und ausgedrückt in *mm* Quecksilbersäule:

t°	*mm*	*t°*	*mm*	*t°*	*mm*	*t°*	*mm*
20	179,63	60	860,48	90	2141,66	120	4546,86
30	281,00	70	1189,38	100	2797,27	130	5669,72
40	420,15	80	1611,05	110	3593,96	140	6974,43
50	620,86						

HILDING BERGSTRÖM (Särtryck ur Bihang till Jern-Kontorets Annaler **1912**) hat die Zusammensetzung des Dampfes, der sich beim Kochen von wässerigen Acetonlösungen entwickelt. bestimmt; die von ihm erhaltenen Resultate sind in der nachstehenden Tabelle wiedergegeben, wobei unter L. G. der Gehalt an Aceton der benutzten wässerigen Lösung und unter D. G. der Gehalt des daraus entwickelten Dampfes an Aceton in *Gew.-%* zu verstehen ist.

L. G.	D. G.	L. G.	D. G.	L. G.	D. G.	L. G.	D. G.
0,1	2,2	7	72,2	30	91,0	70	94,6
0,5	11,0	8	74,4	35	91,8	75	94,9
1	20,4	9	76,8	40	92,5	80	95,3
2	36,0	10	78,4	45	93,0	85	95,7
3	47,0	12	81,5	50	93,3	90	96,3
4	56,0	15	84,2	55	93,6	95	97,3
5	62,6	20	87,6	60	94,0	100	100,0
6	67,4	25	89,3	65	94,3		

Technische Darstellung des Acetons. Reines Aceton wurde bis zum Jahre 1914 fast ausschließlich durch Zersetzung von Calciumacetat in der Hitze dargestellt, ein Prozeß, der im wesentlichen nach der Gleichung $(CH_3 \cdot CO_2)_2Ca = CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + CaCO_3$ erfolgt. Im Weltkrieg, in dem einer Reihe von Staaten der Bezug von Calciumacetat, das zum großen Teil aus Amerika stammte, schwierig oder unmöglich war, war man gezwungen, sich nach andern Bezugsquellen umzusehen. Man fand eine solche zunächst in der Vergärung von Kohlehydraten durch bestimmte Bakterien, die neben Alkohol oder Butylalkohol Aceton erzeugten. Sodann wurde die synthetisch hergestellte freie Essigsäure zur Gewinnung von Aceton herangezogen. Sie zerfällt beim Überleiten ihrer Dämpfe über gewisse, hocherhitzte Katalysatoren nach der Gleichung:

$$2\,CH_3 \cdot CO_2H = CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + CO_2 + H_2O,$$

d. i. also eine Zersetzung, die der des Calciumacetats völlig analog ist. Auch die direkte Umwandlung von Acetylen in Aceton bei Gegenwart von Wasserdampf dürfte technisches Interesse haben. Diesen z. Z. wichtigsten Gewinnungsverfahren schließt sich dann noch eine Reihe anderer an, die Aceton als Nebenprodukt in kleineren Mengen liefern, zum Teil in unreiner Form, wie z. B. bei der Holzverkohlung.

1. Darstellung des Acetons aus Calciumacetat[1].

Die trockene Destillation von Calciumacetat ist eingehend von ARDAGH, BARBOUR, MC CLELLAN und MC BRIDE (*Ind. engin. Chem.* **16**, 113 [1924]) untersucht worden, die feststellten, daß die besten Ausbeuten bei 430—440^0 erzielt werden, wenn dafür gesorgt wird, daß das gebildete Aceton sofort abgeführt wird. Weitere Angaben über sonstige diesbezügliche Arbeiten der Apparate sowie über die Zersetzung anderer Acetate vgl. BUGGE, Industrie der Holzdestillationsprodukte. S. 139.

a) Gewinnung des Rohacetons. Die technische Herstellung des essigsauren Kalkes ist unter Holzverkohlung (s. d.) beschrieben. Der essigsaure Kalk des Handels entspricht im allgemeinen der folgenden Zusammensetzung:

82—84% Calciumacetat, 3—5% organische Begleitprodukte, 11% Feuchtigkeit (atmosphärisches Wasser), Krystallwasser und andere anorganische Begleitprodukte.

Wird essigsaurer Kalk der trockenen Destillation unterworfen, so entsteht neben kohlensaurem Kalk, welcher als Destillationsrückstand verbleibt, Aceton, welches aus dem Destillationsapparat in Dampfform nach dem Kühler gelangt und hier zu Flüssigkeit kondensiert wird. Diese Reaktion verläuft aber bei der technischen Darstellung des Acetons aus essigsaurem Kalk nicht glatt nach obiger Gleichung; denn auch die organischen Begleitprodukte des essigsauren Kalkes werden bei der trockenen Destillation zersetzt unter Bildung von Teer und Gasen, die sich unter den Bedingungen der technischen Acetonherstellung nicht kondensieren lassen. Da in dem essigsauren Kalk auch propion- und buttersaurer Kalk enthalten ist, welche bei der Analyse als essigsaurer Kalk in Rechnung gestellt sind, so entstehen aus diesen Säuren die entsprechenden Ketone oder auch Mischketone. Außer propion- und buttersaurem Kalk enthält der essigsaure Kalk meistens auch noch ameisensauren Kalk, aus welchem bei der trockenen Destillation Holzgeist, Formaldehyd bzw. andere Aldehyde entstehen. Da ferner der essigsaure Kalk unter Umständen auch noch Calciumhydroxyd enthält, so wirkt dieser auf essigsauren Kalk unter Bildung von kohlensaurem Kalk und Methan ein im Sinne der Gleichung:

$$(CH_3 \cdot CO_2)_2Ca + Ca(OH)_2 = 2\,CaCO_3 + 2\,CH_4.$$

[1] Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß nach freundlicher Mitteilung von Herrn DR. BUGGE nur ein sehr kleiner Teil des gesamten Acetons durch Zersetzung von Graukalk gewonnen wird, während die Hauptmenge durch katalytische Zersetzung von Essigsäure bzw. Acetylen sowie durch Gärung gewonnen wird.

Schließlich läßt es sich auch nicht vermeiden, daß schon fertig gebildetes Aceton bzw. seine Dämpfe durch Berührung mit überhitzten Teilen des Destillierapparates zersetzt bzw. durch Kondensation verändert werden.

Nach der Theorie sollten aus 100 *kg* essigsaurem Kalk von 80% (falls keine Essigsäurehomologen zugegen sind) 30 *kg* Aceton gebildet werden. Eine derartige Ausbeute wird aber bei der technischen Darstellung des Acetons aus essigsaurem Kalk niemals erreicht, und es muß als eine gute Ausbeute betrachtet werden, wenn man aus 100 *kg* Graukalk von 80% insgesamt 25 *kg* Ketone produziert. Von diesen 25 *kg* (Aceton und höhere Ketone) werden selten mehr als 20—21 *kg* chemisch reines Aceton als verkaufsfertige Ware erhalten.

Die Acetonbildung aus essigsaurem Kalk tritt ein, wenn dieser unter Luftabschluß auf etwa 400° erhitzt wird. Wie bereits oben erwähnt, enthält der essigsaure Kalk des Handels nicht unwesentliche Mengen Feuchtigkeit, die beim Trocknen bei 125° verdampfen, und etwa 9% Krystallwasser ($^1/_2$ *Mol.*), welches erst vollständig bei Temperaturen entweicht, bei welchen bereits eine Spaltung des essigsauren Kalkes in kohlensauren Kalk und Aceton eintritt. Infolge der Gegenwart dieses Wassers gelingt es nicht, die der Acetonbildung günstigste Maximaltemperatur gleich von Anfang an zu erreichen. Der Acetonprozeß spielt sich vielmehr in der Weise ab, daß zuerst das atmosphärische Wasser entweicht und dann das Krystallwasser, u. zw. in dem Maße, wie die Innentemperatur innerhalb des Destillationsapparates steigt. Sobald aber das Krystallwasser entweicht, sobald also eine genügende Temperatur, welche die Abgabe desselben voraussetzt, erreicht ist, treten auch schon geringe Mengen Aceton mit den Wasserdämpfen aus dem Destillationsapparat aus, ein Beweis, daß der essigsaure Kalk auch schon vor Erreichung der eigentlichen Acetonbildungstemperatur mehr oder weniger zerlegt wird. Sobald nun das Wasser aus dem essigsauren Kalk völlig entfernt ist, tritt ein kurzes Intervall in der Destillation auf, und alsdann beginnt erst das eigentliche Aceton zu laufen. Diese Periode ist dadurch charakterisiert, daß sich die Farbe des austretenden Destillats ändert, u. zw. von hellgelb in dunkelbraun, und daß Gase auftreten, welche von dem Kühler nicht kondensiert werden können. Auch ändert sich das *spez. Gew.* ganz bedeutend, weil das jetzt auftretende Destillat viel Aceton und wenig Wasser enthält, während es in der vorausgegangenen Periode der Entwässerung des essigsauren Kalkes viel Wasser und nur geringe Mengen Aceton enthielt. Der Prozeß der trockenen Destillation des essigsauren Kalkes wird fortgesetzt, bis nur noch geringe Mengen Rohaceton aus dem Kühler austreten und die Übergangsrohre zwischen Destillationsapparat und Kühler ein deutliches Erkalten zeigen. Öffnet man in diesem Moment den Destillationsapparat, erlaubt man also der Luft Zutritt zu den Acetondämpfen, welche sich noch in dem Apparat befinden, so würde eine explosionsartige Entzündung dieser Dämpfe eintreten, die nicht nur Schaden anrichten könnte, sondern auch einen Verlust an Aceton bedeuten würde. Um diesen Übelstand zu vermeiden, pflegt man vor dem Öffnen des

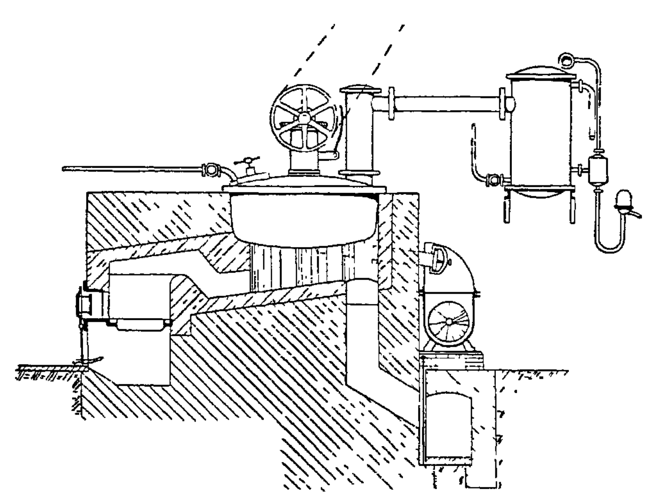


Abb. 70. Apparat zur Destillation des essigsauren Kalkes nach dem alten Rührwerkverfahren.

Destillierapparates, also vor der Entleerung des wertlosen Destillationsrückstandes, eine Zeitlang Dampf durch den Apparat zu leiten, um daraus die verbliebenen Acetondämpfe zu verdrängen, die letzten Reste essigsauren Kalkes zu zersetzen, und endlich den Apparat für die Entleerung vorzubereiten, d. h. etwas abzukühlen.

Die für die trockene Destillation in der Technik verwendete Apparatur besteht in ihren wesentlichsten Teilen aus:

1. einem eisernen Behälter, in welchem der essigsaure Kalk auf die Acetonbildungstemperatur von etwa 400° auf irgend eine Weise erhitzt wird,

2. einem Kühler, welcher durch Rohre mit dem Zersetzungsbehälter in Verbindung steht,

3. einem Staubfänger, welcher meistenteils zwischen dem Kühler und dem Destillierapparat eingeschaltet ist.

In der Technik werden der Hauptsache nach 3 verschiedene Arten von Destillierapparaten verwendet, u. zw. unterscheiden sich diese Apparate hauptsächlich durch die Art und Weise, wie die Wärme in den essigsauren Kalk geleitet wird. Bei den ältesten Apparaten wurden die Reaktionsgefäße direkt beheizt, während neue Konstruktionen zur Vermeidung von lokaler Überhitzung des essigsauren Kalkes die Wärmestrahlung heranziehen oder auch die Wärme mittels überhitzten Wasserdampfes übertragen.

Die einfachste älteste Form eines Destillierapparates zur trockenen Destillation von essigsaurem Kalk (s. Abb. 70) bestand aus einer flachen gußeisernen Schale, welche in einen mit direktem Feuer beheizten Ofen eingesetzt und durch einen gewölbten Deckel verschlossen ist, der ein Mannloch, das Rührwerk und Ableitungsrohr trägt. Die Feuergase bestreichen die Schale, in welche der essigsaure Kalk durch das im Deckel vorgesehene Mannloch eingeführt wird. Die auf einmal zu destillierenden Chargen betragen je nach der Größe des Apparates etwa 100–300 *kg* Acetat. Um nun lokale Überhitzung zu vermeiden, ist der Apparat mit einem Rührwerk ausgestattet, welches den essigsauren Kalk beständig über die zur dunklen Rotglut erhitzte Wandung der unteren Schale führt. Von dem Deckel führt ein Verbindungsrohr die Dämpfe und Gase der trockenen Destillation des essigsauren Kalkes in ein Hohlgefäß, welches als Staubfänger dient und den von den Dämpfen und Gasen unvermeidlich mitgeführten essigsauren Kalk bzw. kohlensauren Kalk zurückhält. Der Staubfänger ist durch ein Übersteigrohr mit einem Kühler verbunden, u. zw. werden die Dämpfe durch die Rohre geleitet, während das Wasser außerhalb derselben zirkuliert. Der Kühlerausfluß ist mit einem T-Stück versehen, um die kondensierte Flüssigkeit von den unkondensierbaren Gasen zu trennen. Die Natur dieser relativ kleinen Apparate bedingt es, daß lokale Überhitzung nicht vermieden werden kann, selbst unter Anwendung einer Gas-, Teer- oder Ölfeuerung. Man hat deshalb Metallbäder zur Beheizung der unteren Schale angewendet. Diese Beheizung hat sich aber nicht bewährt, weil sich die Metallbäder im Laufe des Betriebes durch Oxydationsprozesse verändern, wobei sie ihre Flüssigkeitsform allmählich verlieren und dann ihrem Zweck nicht mehr entsprechen, im Gegenteil mehr Brennmaterial erfordern und erst recht lokalen Überhitzungen Tür und Tor öffnen. Diese Rührwerkapparate sind heutzutage mehr oder weniger aufgegeben worden, da sie gegenüber neuen Konstruktionen eine um etwa 10% geringere Ausbeute liefern. Ein weiterer Grund, diese Rührwerkapparate zu verlassen, war dadurch gegeben, daß durch die ständige Bewegung des leichten essigsauren Kalkes bzw. des kohlensauren Kalkes nicht nur bedeutende Mengen Staub in das Destillat gelangten, sondern daß auch bei der Entleerung große Staubmengen in das Arbeitslokal unvermeidlich eintraten. Ebenso waren diese Rückstandshalden eine große Belästigung für die Fabrik und Nachbarschaft, sobald die Luft nur irgendwie bewegt war.

Um nun diese Übelstände zu beseitigen, mußte das Rührwerk fortfallen und eine Überhitzung durch vorsichtigere Beheizung verhütet werden. Dies ist gelungen durch Einführung eines Destillierapparates, welcher es ermöglicht, große Chargen Acetat auf einmal zu zersetzen, u. zw. dadurch, daß man den essigsauren Kalk in dünner Schicht der Wärmestrahlung erhitzter Metallwände aussetzt (F. H. MEYER, Hannover-Hainholz, *D. R. P.* 134977 [1900]).

Zur Ausführung des Verfahrens wird der essigsaure Kalk auf eisernen Horden in dünner Schicht ausgebreitet (s. Abb. 71). Die Horden werden auf ein eisernes Wagengestell gebracht und das beladene Gestell alsbald in eine horizontal liegende, allseitig vom Feuer umspülte Retorte eingefahren. Durch Anwendung von Gasheizung gelingt es, diese Retorte gleichmäßig auf ihre ganze Länge zu erhitzen und glühende, lokal überhitzte Stellen sicher zu vermeiden. Die Wärmeübertragung geschieht, ohne daß der essigsaure Kalk mit den direkt von Feuergasen beheizten Wänden der Retorte in Berührung kommt, so daß sekundäre Reaktionen, bedingt durch lokale Überhitzungen, ausgeschlossen werden. Apparate dieser Art können Chargen von 250–8000 *kg* aufnehmen; die Destillationszeit beträgt 8–24 h. Nach vollendetem Destillationsprozeß wird in die Retorten trockener Dampf eingeblasen. Die übrigen Einrichtungen dieses Destillationsapparates ähneln denen, welche bereits für die Rührwerkapparate beschrieben sind (s. Abb. 70).

Nach Vollendung der Zersetzung des essigsauren Kalkes und des Einblasens von trockenem Dampf wird die Tür der horizontalen Retorte geöffnet, das Wagengestell mit den Horden, welche jetzt kohlensauren Kalk enthalten, herausgezogen und sofort ein in Reserve gehaltener Wagen mit

Frischfüllung eingeschoben. Auf diese Weise gelingt es, den Prozeß fast kontinuierlich durchzuführen, und da der essigsaure Kalk mit keinerlei Rührwerk in Berührung kommt, so behält er eine körnige Form, wodurch das lästige Stauben während der Entleerung und der späteren Ablagerung und Abfuhr ganz in Wegfall kommt. Da, wie aus der Beschreibung hervorgeht, lokale Überhitzungen des essigsauren Kalkes unmöglich sind, da ferner die dampf- und gasförmigen Destillationsprodukte vor dem Eintritt in den Kühler gleichfalls mit glühenden Metallwänden nicht in Berührung kommen, so werden mit diesen horizontalen Retortenapparaten ganz wesentlich bessere Ausbeuten erzielt (bis 21 *kg* reines Aceton per 100 *kg*) und auch sonstige Vorteile erreicht, z. B. wesentlich geringerer Brennmaterialverbrauch und weniger Arbeiter zur Bedienung der Anlage sowie geringere Anlagekosten, da die Chargen bedeutend größer gewählt werden können.

Außer diesen beiden bisher beschriebenen Verfahren der trockenen Destillation von essigsaurem Kalk wird noch ein drittes Verfahren in der Praxis angewendet, welches auf der Benutzung von überhitztem Dampf als Wärmeübertragungsmittel beruht. Die diesem Verfahren dienende Apparatur setzt sich aus folgenden Hauptteilen zusammen:

1. dem Dampfüberhitzer, bestehend aus einem System von schmiedeisernen Rohren, durch welche der Dampf zirkuliert, und welche auf irgend eine Weise von außen auf die erforderliche Temperatur erhitzt werden,

2. dem vertikal angeordneten Behälter zur Aufnahme des zu zersetzenden essigsauren Kalkes, welcher aus einer schmiedeisernen oder gußeisernen Retorte besteht, die in einen Ofen eingemauert ist und von außen durch irgend eine Feuerung erhitzt werden kann. Diese Retorte besitzt oben eine Füllöffnung für den essigsauren Kalk und unten eine Entleerungsöffnung zur Entfernung des Rückstandes. Außerdem sind Vorkehrungen getroffen, um den erhitzten Dampf in den unteren Teil dieser vertikalen Retorte eintreten zu lassen,

3. dem Staubfänger und dem Kühler, welche Teile ganz ähnlich denen konstruiert sind, welche bei den schon vorher beschriebenen Apparaten zur Anwendung kommen; nur muß der Kühler infolge der erheblich größeren Kondensatmenge, bedingt durch das andauernde Einblasen von überhitztem Dampf, entsprechend größer gewählt sein.

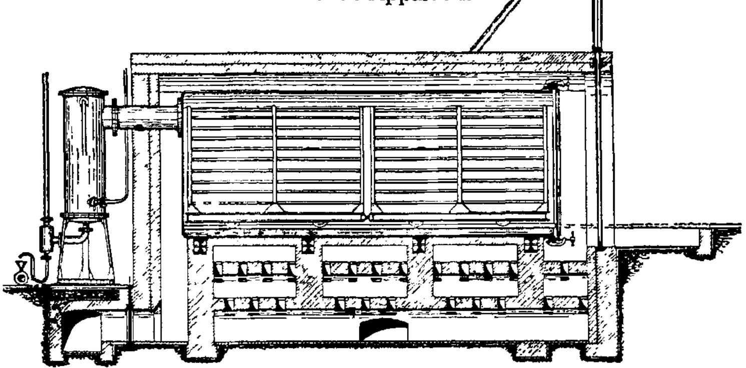


Abb. 71. Apparat zur Destillation des essigsauren Kalkes in dünner Schicht. (F. H. MEYER, *D. R. P.* 134 977.)

Der Zersetzungsprozeß wird in der Weise ausgeführt, daß man die Retorte mit dem essigsauren Kalk durch die obere Füllöffnung füllt, u. zw. werden kleinere Chargen, z. B. 300 *kg*, auf einmal der Destillation unterworfen. Um dem überhitzten Dampf einen leichten Durchtritt durch die dicht geschichtete Masse des essigsauren Kalkes zu verschaffen, muß letzterer bei diesem Verfahren sorgfältig von Staub und kleinen Körnern durch einen Siebprozeß befreit sein. Durch die die Retorte umziehenden Feuergase wird der Kalk für die Zersetzung vorgewärmt und alsdann der überhitzte Dampf durchgeblasen und dieser Prozeß fortgesetzt, bis das ablaufende Destillat kein oder nur unwesentliche Mengen Aceton enthält.

Das Wesen dieses Verfahrens bringt es mit sich, daß durch das Einblasen des überhitzten Dampfes ein sehr verdünntes Rohaceton entsteht. Dieser Umstand bedeutet einen bedeutend höheren Brennmaterialaufwand, und da auch der Vorbereitungsprozeß des essigsauren Kalkes, d. h. das Absieben des Pulvers, Verluste bedeutet, so steht aus diesen Gründen das Verfahren der Darstellung von Aceton durch überhitzten Dampf dem Verfahren der Zersetzung in flachen Schichten nach, trotzdem die Ausbeuten bei dem Dampfverfahren noch um eine Kleinigkeit günstiger sind als bei dem Verfahren der Zersetzung in dünner Schicht.

Allerdings werden die Vorteile der etwas höheren Ausbeute reichlich wieder aufgehoben durch einen wesentlich größeren Aufwand an Brennmaterial, welchen die Destillation erfordert und welchen auch die Aufarbeitung des sehr verdünnten Rohacetons benötigt.

Schließlich sei noch erwähnt, daß man in Amerika auch drehbare, wagrecht liegende, von außen beheizte Retorten mit gutem Erfolg zur Acetonfabrikation gebraucht. Sie sind 8 Fuß lang und messen 6 Fuß im Durchmesser. Sie drehen sich in 1' 1mal um ihre Achse. Eine der beiden kurzen Wellen ist hohl. Durch sie entweichen die Gase, um zuerst in eine Staubkammer und dann in den Kondensator zu gelangen. Eine solche Retorte faßt 400 *kg* Calciumacetat.

Über weitere Vorschläge bezuglich Verbesserungen an der Apparatur s. PÉRIN, *F. P.* 515 383, RAPPAPORT, *E. P.* 137 558, SOC. DES PRODUITS CHIMIQUES DU BOIS, *F. P.* 556 892.

b) Herstellung des reinen Acetons aus dem Rohaceton. Das Rohaceton stellt eine tiefbraune Flüssigkeit dar, die je nach der angewendeten

Menge eingeblasenen Dampfes eine verschiedene Konzentration zeigt und sich meistens in 2 Schichten trennt, u. zw. in eine untere, welche gelblich gefärbt ist und hauptsächlich das Aceton, und in eine obere braunschwarz gefärbte Schicht, welche hauptsächlich die höheren Ketone, Teerprodukte, Mesityloxyd, Phoron, Kohlenwasserstoffe, Phenole, Amine enthält. Da außerdem durch Zersetzung des ameisensauren Kalkes Aldehyd entsteht, so enthält das Rohaceton Formaldehyd und seine Homologen. Die Rührwerkapparate sowohl als auch die Retortenapparate, in welchen der essigsaure Kalk durch Destillation aus flacher Schicht mittels Wärmestrahlung zersetzt wird, liefern ein Rohaceton, welches etwa 35—40% Aceton und Ketone enthält, während das Dampfverfahren ein Rohaceton mit nur 10% Aceton und andern Ketonen liefert. Aufgabe der Reinigung des Rohacetons ist es, die obenerwähnten Beimischungen zu zerstören, unschädlich zu machen oder von dem Aceton abzutrennen. Zunächst wird das Rohaceton verdünnt, falls nicht der Prozeß an und für sich ein verdünntes Rohaceton liefern sollte, um die schwerlöslichen Ketone und sonstigen Beimischungen von der Hauptmenge des Acetons zu trennen, welches in Wasser leicht löslich ist. Diese Verdünnung wird in einem geschlossenen, mit Rührwerk ausgestatteten Apparat (s. Abb. 72) vorgenommen und alsdann die Mischung im gleichen Apparat der Ruhe überlassen. Dabei scheidet sich eine untere gelb bis bräunlich gefärbte wässerige Schicht ab, welche die Hauptmenge des Acetons enthält, und eine auf der wässerigen Lösung schwimmende ölige und schwarzbraun gefärbte Schicht, welche die Hauptmenge der begleitenden Ketone, des Teers, der Kohlenwasserstoffe u. s. w. enthält. Die untere wässerige Lösung wird von der obenauf schwimmenden öligen Schicht abgetrennt und nun durch Zusatz von Alkalien oder alkalischen Erden die freie Säure gebunden. Die neutralisierte Lösung gelangt alsdann in die Blase eines Kolonnenapparates, welcher in seiner Konstruktion den in der Spiritusindustrie gebräuchlichen Fraktionierapparaten gleicht und sich zusammensetzt aus der Blase nebst Heizschlange, der Kolonne mit den eingebauten Sieb- oder Glockenböden, dem Dephlegmator und dem Kondensator. Die Wirkungsweise dieser Apparate ist in dem Kapitel Destillation (s. d.) beschrieben.

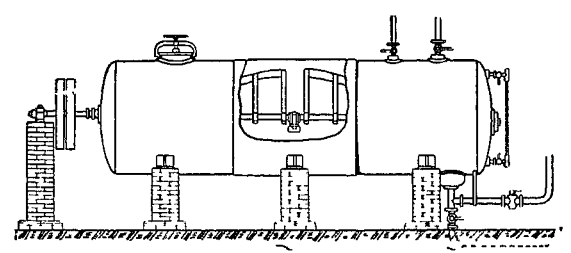


Abb. 72. Rohaceton-Misch- und Waschapparat.

Zur Zerstörung der Aldehyde und zur sicheren Bindung etwa vorhandener Phenole wird dem Blaseninhalt nochmals ein Überschuß von Ätznatron zugeführt und alsdann mit der Fraktionierung bzw. Rektifikation begonnen. Diese wird gewöhnlich nach der Anzeige des Thermometers geleitet, wobei zwischen 54° und 60°, gemessen vor Eintritt in den Kühler, die Hauptmenge des Destillats in Form eines technisch reinen Acetons von 97% erhalten wird. Es folgen alsdann Destillate, welche zwischen 60° und 85° übergehen und, mit der Spiritusspindel gemessen, etwa 82% anzeigen. Während die Hauptmenge des zwischen 54—60° übergehenden Acetons mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar ist, läßt sich das zwischen 60—85° übergehende Destillat nicht mehr mit Wasser mischen, sondern scheidet auf Zusatz die in Wasser schwerer löslichen höheren Ketone (Methyläthylketon) ab. Nachdem dieses Destillat übergegangen ist, erscheint in dem Kühlerablauf ein Gemisch von Wasser und gelben Ölen. Diese 3 Fraktionen werden gesondert aufgefangen. Die erste stellt zwar noch kein chemisch reines Aceton dar, doch ist dieses Produkt schon für viele Zwecke verwendbar. Um jedoch chemisch reines Aceton herzustellen, wird die zwischen 50—60° übergehende Fraktion einer erneuten Rektifikation unterworfen, wobei gewöhnlich zur chemischen Reinigung Zusätze von Alkalien oder alkalischen Erden gemacht werden. Das Produkt dieser zweiten

Rektifikation stellt alsdann chemisch reines Aceton dar, welches den höchsten Ansprüchen genügt und für die Zwecke der Pulverfabrikation benutzt werden kann. Auch die zwischen 60—85° übergegangene Fraktion der ersten Rektifikation wird nach Verdünnung mit Wasser einer erneuten Rektifikation unterworfen, wobei das sog. „Keton“, d. i. im wesentlichen Methyläthylketon, und sog. „leichtes oder weißes Acetonöl“, *Kp* 70—120°, erhalten wird.

Das Gemisch von gelbem Acetonöl und Wasser, welches als Nachlauf jeder Rektifikation von Acetonhalbfabrikaten erhalten wird, wird der Ruhe überlassen, das Wasser abgetrennt und das auf dem Wasser schwimmende Öl einer Redestillation unterworfen, wobei die sog. „schweren oder gelben Acetonöle“ resultieren, deren *Kp* je nach Fraktionierung und Zusammenstellung, zwischen 120° und 250° liegt.

Die beiden Acetonölsorten sind wiederholt Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen gewesen. Sie stellen komplizierte Gemische von Ketonen dar.

Im weißen Acetonöl wurden nachgewiesen: Methyl-äthyl-keton, Methyl-propyl-keton, Methyl-isopropyl-keton, Methyl-butyl-keton, Cyclopentanon und Acetaldehyd (WOLFES, *Chem.-Ztg.* **14**, 1141 [1890]; A. und P. BUISINE, *Compt. rend. Acad. Sciences* **128**, 561 [1899]; JONES, *Journ. Soc. chem. Ind.* **38**, 108 [1919]).

Das rohe gelbe Acetonöl, eine übelriechende, dunkelbraune Flüssigkeit; *Kp* 60—250°; *D* 0,884 (BOSNISCHE HOLZVERKOHLUNGS-AKT-GES.) enthält in seinen bis etwa 152° siedenden Anteilen: Aceton, Methyl-äthyl-keton, Methyl-propyl-keton, Methyl-isopropyl-keton, Methyl-isobutyl-keton, asymm. Methyl-äthyl-aceton, Äthyl-propyl-keton, Methyl-butyl-keton, Mesityloxyd, Propyl-isopropyl-keton, asymm. Diäthyl-aceton, 3-Methyl-hexan-(3)-on (5), Methyl-n-amyl-keton, also nur aliphatische Verbindungen (H. SUIDA und H. PÖLL, *Ztschr. angew. Chem.* **40**, 505 [1927], *Monatsh. Chem.* **48**, 167 [1927]).

Aus den höheren Anteilen des gelben Öles (HOLZVERKOHLUNGS-INDUSTRIE AKT.-GES., Konstanz) wurden isoliert: 1,3,3-Trimethyl-cyclohexanon-(5) (Kp_{11} 53,5—54°), 1,3,3-Trimethyl-cyclohexanon-(6) (Kp_{11} 61°), 1,3,3-Trimethyl-[cyclohexan-(6)-on-(5)] (Kp_{11} 74—75°), 1-Isopropyl-[cyclopentan-(5)-on-(4)] (Tanacetophoron) (Kp_{11}: 83,5—84,5°), 1,3,3-Trimethyl-[bicyclo-(2,2,2)-hexan-(5)-on(2)] (Kp_{13} 93,5°), als ausschließlich cyclische Ketone (H. PRINGSHEIM und J. BONDI, *B.* 58, 1409 [1925]). Vgl. ferner H. PRINGSHEIM und A. SCHREIBER (*Chem. Ztrlbl.* **1927**, II, 1224): Über die Bestandteile der Acetonöle. Verfasser weisen im leichten Acetonöl nach: Äthylisopropyl-keton, Äthyl-n-propyl-keton; im schweren Acetonöl: Methyl-cyclohexanon, Dimethyl-cyclohexanon, Trimethyl-cyclohexanon, Dimethyl-cyclohexenon, Trimethyl-cyclohexenon, Önanthaldehyd, einen Aldehyd $C_8H_{16}O$, Hexahydrobenzaldehyd, Cyclohexylpropionaldehyd.

Es ist sehr auffallend, daß die niederen Anteile des gelben Öles nur aliphatische, die höheren nur cyclische Ketone enthalten. Vielleicht erklärt sich diese Tatsache aus der verschiedenen Herkunft des untersuchten Materials.

Durch Erhitzen mit Magnesiumchlorid kann man die schweren Acetonöle entfärben (ETABLISSEMENT LAMBIOTTE FRÈRES, *F. P.* 619 857).

Schließlich sei auf Versuche hingewiesen, die alkalischen Natronzellstoffablaugen zur Acetonfabrikation nutzbar zu machen, indem man sie nach dem Eindampfen mit Kalk vermischt und destilliert (E. HÄGGLUND, *Journ. prakt. Chem.* [2] **107**, 50 [1924]; N. STATHAM, *A. P.* 1 539 966).

2. *Darstellung von Aceton aus freier Essigsäure.*

Neuerdings wird Aceton auch durch katalytische Zersetzung von freier Essigsäure im großen gewonnen. Diese Reaktion, entdeckt von SQUIBB (*Journ. Amer. chem. Soc.* **17**, 187 [1895], **18**, 231 [1896]), verläuft, wie gesagt, nach der Gleichung:

$$2\,CH_3 \cdot CO_2H = CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + CO_2 + H_2O.$$

Gleichzeitig kann eine zweite Art der Zersetzung eintreten: $CH_3 \cdot CO_2H = CO_2 + CH_4$. Diese Nebenreaktion zu unterdrücken, gelingt durch passende Wahl des Katalysators. Von ihr und der innegehaltenen Temperatur hängt die Ausbeute an Aceton ab. Es sind die verschiedensten Katalysatoren vorgeschlagen worden, so Holzkohle (KULTASCHEW und KUDRJASCHEWA, *Journ. Russ. phys.-chem. Ges.* **55**, 383 [1924]), Tonerde bei 340—400° (SENDERENS, *Bull. Soc. chim. France* [4] **3**, 824 [1908]; s. auch H. ADKINS und B. H. NISSEN, *Journ. Amer. chem. Soc.* **46**, 130 [1924]); Thor- und Uranoxyde (SENDERENS, *Bull. Soc. chim. France* [4] **5**, 905, 916 [1909]); Kupfer bei 390—410° (SABATIER und SENDERENS, *Ann. Chim.* [8] **4**, 476 [1905]); Zinkoxyd bei 400° und Zinkstaub bei 250—280° (MAILHE, *Chem.-Ztg.* **33**, 242, 253 [1909]; *Bull. Soc. chim. France* [4] **5**, 618, 620, [1909]); Gußeisenspäne oberhalb 300° (*Heyden* und

FEIBELMANN, *D. R. P.* 435 347); Mangansalze und Manganmineralien bei 450° (P. PASCAL, *Chem. Ztrlbl.* **1927**, I, 1524); Mangandioxyd bei 350—450° (SOC. DES ACIÉRIES ET FORGES DE FIRMINY, Paris, *Schw. P.* 88187 [1919]); Oxyde, Hydroxyde und Acetate des Calciums und Bariums, niedergeschlagen auf feinstückigem Aluminium, bei 300—400° (STOCKHOLMS SUPERFOSFAT FABRIKS AKTIEROLAG, *F. P.* 543 283; *E. P.* 171 391 [1921]; s. auch SOC. PAGUÈS CAMUES & CIE, Paris, *D. R. P.* 198 852, 214 151, 214 152) u. s. w. Weitere Angaben finden sich in dem vorzüglichen Buch (s. Literatur) von BUGGE, S. 143.

Die folgenden Angaben beziehen sich auf ein Verfahren, das von der CANADIAN ELECTRO PRODUCTS COMPANY eine Zeitlang im Großbetriebe ausgeführt worden ist, jetzt aber zweifellos überholt ist. Es ist in den *Schw. P.* 87756, 92117 [1919] der SHAWINIGAN WATER AND POWER COMPANY, Montreal (Canada) (vgl. auch Canadian Chemical Journ. **3**, 254 [1919]; *Giorn. Chim. ind. appl.* **2**, 177 (1920]) beschrieben.

Als Katalysator benutzt man ein Gemisch von 75—95% Kalk und 25—5% Magnesia. Es wird in Form einer Paste auf gußeiserne oder stählerne Kugeln, die einen Durchmesser von 25—50 *mm* haben, aufgetragen und getrocknet. Sie befinden sich in eisernen Röhren von 3·9 *m* Länge und 0·4 *m* Durchmesser, die im elektrisch geheizten Ofen auf 485° erhitzt werden. Die verwendete Essigsäure kann wasserhaltig (90%ig) sein. Die Ausbeute an Aceton beträgt 85—95% d. Th. Zur täglichen Produktion von 10 *t* Aceton benötigt man 72 Röhren. Wichtig ist, daß das gebildete Aceton der hohen Temperatur möglichst schnell entzogen wird, um Selbstkondensation zu verhindern. Die Gase, welche außer Aceton Wasser, Kohlendioxyd und Essigsäure enthalten, verlassen die Röhren mit einer Temperatur, die 350° überschreitet. Sie passieren Skrubber, welche mit einer 98—100° heißen Sodalösung beschickt sind, an die sie die Essigsäure abgeben, während etwa 80%iges wasserhaltiges Aceton entweicht. Diese Lösung liefert bei der Rektifikation reines Aceton.

In modernen Anlagen werden anscheinend die von SENDERENS empfohlenen Katalysatoren, hauptsächlich wohl Tonerde, bevorzugt und sicher auch einfachere Apparaturen benutzt.

3. *Darstellung von Aceton durch Gärung.*

Das biologische Verfahren zur Gewinnung von Aceton beruht auf der Vergärung stärkehaltiger Materialien durch bestimmte Bakterien. Es sind hierbei 2 prinzipiell verschiedene Gärungsarten zu unterscheiden. Bei der einen, die speziell auf den Arbeiten von WEIZMANN unter Verwendung von Bac. aceto butylicus fußen, entsteht neben dem Aceton Butylalkohol als wertvolleres Produkt. Dieses Verfahren soll bei Butylalkohol beschrieben werden. Bei dem andern erhält man neben Aceton Äthylalkohol. Dieses Verfahren wird hier behandelt. Als Gärungserreger verwendet man entweder den Bac. acetoaethylicus (J. H. NORTHROP, L. ASHL und R. R. MORGAN, *Journ. Ind. engin. Chem.* **11**, 723 [1919]) oder den Bac. macerans (*Bayer, D. R. P.* 283 107, 286 148, 287 659, 289 185, 291 162, 294 683; ST. BAKONYI, *Chem.-Ztg.* **50**, 257 [1926]; *Ztschr. Spiritusind.* **49**, 147; *Dtsch. Essigind.* **30**, 192 sowie besonders die erschöpfende Literaturzusammenstellung von KILLEFFER, *Ind. engin. Chem.* **19**, 46 [1927] und von CASS, Industrial Chemist **1926**, 200 sowie im Buch von BUGGE). Die beiden Bakterien verhalten sich zueinander wie etwa die verschiedenen Arten des Saccharomyces cerevisiae oder des thermophilen Milchsäurebakteriums. Sie gedeihen unter sehr ähnlichen Bedingungen und liefern fast identische Ergebnisse.

BAKONYI sieht in der Acetonbrennerei die Zukunftsform der Spiritusbrennerei, weil sie in dem Aceton neben dem Alkohol ein noch wertvolleres Produkt erzeugt. Als Ausgangsmaterialien kommen in Betracht: Mais, Reis, gesunde Kartoffeln, Futterrüben, Zuckerrüben, bestimmte Melassesorten sowie andere stärke- oder zuckerhaltige Stoffe. Mais und Reis eignen sich am besten zur Vergärung, weil sie bakteriologisch reiner als Kartoffeln und Rüben sind. Die Materialien werden gründlichst von Staub und Schmutz befreit, durch Reiben, Mahlen u. s. w. gut zerkleinert, in einem geschlossenen Rührwerksgärkessel mit 10% Schlämmkreide, berechnet auf den Stärke- bzw. Zuckergehalt, versetzt und mit Wasser auf das 15—20fache des Stärkegehalts verdünnt. Dann erhitzt man die Mischung zum Zweck der Sterilisation etwa 2h unter 2 *Atm.* Druck, wodurch alle Bakterien getötet und ihre Dauerformen so geschwächt werden, daß sie nicht aufkommen können. Man läßt dann unter Zutritt steriler Luft auf 41° abkühlen und impft mit einer großen Menge einer kräftig gärenden Kultur des Bac. macerans, der nach einem Geheimverfahren gezüchtet ist. 1½ Tage nach der Impfung setzt die Gärung unter Gasentwicklung ein. Die Gase enthalten durchschnittlich 58% CO_2 und 42% Wasserstoff. Aceton und Alkohol bilden sich im Verhältnis 1:2. Mitgerissenes Aceton und Alkohol werden den Gasen durch Waschung, am besten mit zerstäubtem Kresol, entzogen. Kleine Mengen

Essigsäure und Ameisensäure, welche gleichfalls entstehen, werden durch die Kreide gebunden. Die Temperatur der Gärmasse wird zwischen 40 und 42° gehalten. Alle 2^h wird gut gerührt. In 5–7 Tagen ist die Gärung beendet, und die flüchtigen Produkte werden mit einem gewöhnlichen Brennereiapparat abdestilliert. Das Alkohol-Aceton-Gemisch wird in einem Rektifizierapparat mit hoher Kolonne getrennt. Die Gesamtausbeute beträgt 36–40% der verarbeiteten Stärke, ist also etwas geringer als in der reinen Spiritusbrennerei. 100 *kg* Mais liefern 20 *l* Alkohol, 10 *l* Aceton, 22 m^3 Kohlendioxyd und 16 m^3 Wasserstoff. Die zurückbleibende Schlempe ist als Viehfutter gut verwendbar. Die Herstellungskosten der Erzeugnisse sollen etwa ebenso groß wie in der Spiritusbrennerei sein.

Ob diese Ausbeuten im Großbetrieb wirklich erreicht werden, erscheint nicht absolut sicher. Die Versuche, die in Deutschland seinerzeit von *Bayer* gemacht wurden, sprechen dagegen. Jedoch ist die Gewinnung von Aceton und Butylalkohol durch Gärung außerordentlich gut durchgearbeitet und wird in Frankreich und in Amerika in allergrößtem Maßstabe ausgeführt (s. Butylalkohol).

4. *Sonstige Verfahren zur Gewinnung von Aceton.*

a) Gewinnung aus rohem Holzgeist. Der Gehalt des Rohholzgeistes an Aceton ist verschieden und kann, auf 100%igen Holzgeist umgerechnet, 10–20% betragen; er hängt ganz und gar von der Verkohlungsmethode und der Zusammensetzung des Holzes ab. Bei der Fraktionierung des Holzgeistes zum Zwecke der Isolierung von Methylalkohol aus ihm werden sehr acetonreiche Vorläufe gewonnen, welche bis zu 50% Aceton und mehr enthalten. In diesen Vorläufen ist aber das Aceton stets mit Methylalkohol und Methylacetat vermischt (azeotrope Mischung, s. d. sowie Äthylalkohol und Destillation) und da diese Vorläufe außerdem noch eine ganze Anzahl anderer organischer Produkte enthalten, deren *Kp* nahe bei demjenigen des Acetons liegt und deren Dampftension derjenigen des Acetons gleicht, so ist es bisher nicht gelungen, aus diesen Vorläufen, selbst bei einer wiederholten Rektifikation, reines Aceton zu isolieren, jedenfalls nicht auf eine genügend billige Weise, welche eine Konkurrenz mit dem aus essigsauren Salzen erhaltenen Aceton aushalten kann. Man beschränkt sich deshalb darauf, diese acetonhaltigen Vorläufe der Holzgeistrektifikation, soweit als möglich, an Aceton anzureichern, und bringt dieses so erhaltene acetonreiche Produkt als Lösungsmittel („Methylaceton") in den Handel.

b) Bei der Darstellung von Methanol (*D. R. P.* 293 787, 295 202, 295 203, 442 840) nach dem Verfahren der *I. G.* aus Kohlenoxyd und Wasserstoff entstehen neben vielen andern Produkten auch Ketone, darunter Aceton (vgl. F. Fischer und H. Tropsch, *B.* **56**, 2433 [1923], und A. Mittasch, *B.* **59**, 30 [1926]).

c) Darstellung aus Acetylen. Leitet man Acetylen mit Wasserdampf zusammen über geeignete Katalysatoren, so erhält man neben andern Produkten Aceton. Die *Scheideanstalt* (*Ö. P.* 88631, 88632 [1917]; *Schw. P.* 94225 [1921) verdünnt z. B. 15 *Vol.-Tl.* Acetylen mit 600 *Vol.-Tl.* Dampf und leitet das Gemisch durch ein mit grobstückigem Eisenoxyd beschicktes, auf 450° erhitztes Rohr. 40% des Acetylens werden in Aceton übergeführt, der Rest des Acetylens kann aus den Abgasen gewonnen und erneut der Zersetzung unterworfen werden. Die Chem. Fabrik Rhenania, B. C. Stuer und W. Grob (*F. P.* 524 958; *D. R. P.* 379 596) verwenden als Katalysator ein teilweise mit Wasserstoff reduziertes Raseneisenerz, das Elektrizitätswerk Lonza, Gampel und Basel (*F. P.* 561 377; *E. P.* 192 392 [1923]) Thoroxyd oder ein Doppelsalz des Thors mit Alkali- oder Erdalkalisalzen. Bei Gebrauch des Salzes $K_6Th(CO_3)_5$ führt Lonza ebenso wie *Scheideanstalt* 40% des Acetylens in Aceton über. Beide Fabriken regenerieren den ausgebrauchten Katalysator durch Erhitzen im Luft- bzw. Luft-Wasserdampf-Strom. Das Verfahren ist aussichtsreich.

d) Darstellung aus Isopropylalkohol. Die beim Cracken des Petroleums (bei möglichst niedrig gehaltener Temperatur) entweichenden Gase sind sehr olefinreich. Sie enthalten außer Äthylen auch Propylen, Isobutylen, Isoamylen. Behandelt man die Gase in üblicher Weise mit Schwefelsäure verschiedener Konzentration u. s. w., so gewinnt man außer Alkohol Isopropylalkohol, sek. Butylalkohol und sek. Amylalkohol, die leicht in reinem Zustand isoliert werden können (B. T.

BROOKS, *Chem. Rev.* 2, 369 [1926]; S. D. KIRKPATRICK, *Chem. metallurg. Engin.* 33, 402 [1926]). Der Isopropylalkohol wird dann zu Aceton oxydiert, z. B., indem man seine Dämpfe mit Luft zusammen durch Kupferröhren bei 425–480° leitet (S. B. HUNT, *A. P.* 1 365 053, 1 497 817). Die Ausbeute an Aceton soll 75% betragen. S. auch *E. P.* 263 877 [1927] der *I. G.*, wobei unter Verwendung von *Zn*-Phosphid als Katalysator über 80% Aceton erhalten werden.

Anwendung. Die Hauptmenge des Acetons dient wohl in der Fabrikation des rauchlosen Pulvers zum Gelatinieren der Nitrocellulose (Cordit), s. Explosivstoffe. Auch die Celluloidindustrie macht Gebrauch von diesem Quellungsvermögen des Acetons, um die Nitrocellulose in eine Form überzuführen, die es gestattet, die gequellte Masse in Platten auszuwalzen u. s. w. Diese Aceton-Nitrocellulose-Lösung wird auch für gewisse Zwecke als Klebemittel benutzt. Bedeutende Mengen werden ferner als Lösungsmittel für Acetylcellulose (Lacke und Acetatseide) benutzt. Aceton wird gelegentlich auch für die Extraktion organischer Produkte, wie z. B. Fetten, Harzen, Gerbsäuren u. s. w., herangezogen. Entfetten von Rohwolle s. A. M. BRUCKHOFF, *F. P.* 584 046. Eine ziemlich ausgedehnte Verwendung findet das Aceton zum Absorbieren von Acetylengas. Das mit Acetylen unter Druck gesättigte Aceton dient als sog. Dissousgas für Beleuchtungs- und Schweißzwecke (s. Acetylen, Bd. I, 155).

Ferner dient das Aceton als Rohmaterial zur Herstellung anderer organischer Produkte, von welchen nur Keton, Chloroform, Jodoform, Acetonchloroform, der wichtig gewordene Isopropylalkohol, ferner Diacetonalkohol, Pinakon (*Bayer, D. R. P.* 252 759, 303 303, 306 304, 306 523, 324 919), Mesityloxyd, Sulfonal, Jonon, Isopren, genannt werden sollen. Schließlich sei noch erwähnt, daß Aceton auch zur Herstellung von Indigo aus o-Nitrobenzaldehyd diente. Das in der Photographie benutzte Acetonbisulfit sowie das als Reduktionsmittel in der Druckerei vorgeschlagene Aceton-Natriumsulfoxylat haben keine Verwendung mehr. Acetonöle sowie roher acetonreicher Holzgeist werden mit Pyridinbasen zusammen zum Denaturieren von Alkohol gebraucht. Über die Verwendung in Motorbetriebsstoffen s. z. B. R. F. REMBER, *Chem. metallurg. Engin.* 29, 230 [1923]; E. TERRY, *E. P.* 230 354 [1924]; H. PLAUSON und H. MIEDEL, *Schw. P.* 108 710 [1923].

Alle diese Verwendungsarten stehen aber zurück gegenüber der Verwendung des Acetons als Quellungsmittel für Nitrocellulose.

Acetonersatz, Speziallösungsmittel Methylaceton, ist eine Mischung von Aceton mit Methylalkohol und Methylacetat, Ketol eine Mischung von Aceton und seinen Homologen, besonders Methylketonen und etwas Buttersäureketon.

Untersuchung des Acetons (englische Methode für Pulverfabriken) (*Lunge-Berl* 3, 820).

1. Beim Mischen mit Wasser darf es keine Trübung zeigen und keinen Rückstand beim Verdampfen. Bei der Destillation müssen bis 58° wenigstens 95% überdestillieren. Der Rückstand bei dieser Destillation darf außer Aceton keinen Bestandteil enthalten, der nicht ein von der Acetondarstellung herrührendes Nebenprodukt ist.

2. 1 *cm*³ einer $^1/_{10}$%igen Kaliumpermanganatlösung, zu 100 *cm*³ Aceton hinzugefügt, muß die charakteristische Farbe während 30′ behalten.

3. Aceton darf, nach der folgenden Methode analysiert, nicht mehr als 0,005% Säure, als Essigsäure berechnet, zeigen. 50 *cm*³ des Musters, die mit 50 *cm*³ destilliertem Wasser verdünnt sind, werden unter Zusatz von 2 *cm*³ Phenolphthaleinlösung (1 *g* zu 1000 *cm*³ 50%igen Alkohols) als Indicator mit $^n/_{100}$-Natriumhydroxydlösung (1 *cm*³ = 0,0006 *g* Essigsäure) titriert.

Bestimmungsmethode nach MESSINGER, *B.* 21, 3366 [1888]. 2 *g* Aceton werden mit Wasser auf $^1/_2$ *l* verdünnt; von dieser Lösung werden 10 *cm*³ mit 25 *cm*³ n-Kalilauge, hierauf mit 50 *cm*³ $^n/_{10}$-Jodlösung versetzt und unter häufigerem Schütteln 15–20′ bei 15° stehen gelassen. Hierauf werden 26 *cm*³ n-Schwefelsäure hinzugefügt und das ausgeschiedene Jod mit $^n/_{10}$-Thiosulfatlösung zurücktitriert. 1 *Mol.* Aceton wird durch 6 Jod in 1 *Mol.* Jodoform verwandelt.

Wirtschaftliches. Im Jahre 1912 wurden nach Deutschland eingeführt 9120 *dz* Rohaceton im Werte von 775 000 M., während die Ausfuhr von Reinaceton 10 125 *dz* im Werte von 1 194 000 M. betrug. Die Einfuhr von rohem Aceton betrug 1923 nur noch 224 *dz* im Werte von 18 000 M. und 1926 725 *dz* im Werte von 42 000 M. Die Ausfuhr Pos. 349, umfassend rohen Holzgeist und rohes Aceton, betrug:

	1922	1923	1924	1925	1926
dz	512	502	4246	3906	2490
1000 RM.	–	68	457	333	200

	England				Vereinigte Staaten von Amerika	
	Einfuhr:		Ausfuhr:		Einfuhr[1]:	
	cwts.	£	cwts.	£	Menge	$
1921	5 308	18 892	3 131	15 295	–	–
1922	27 307	95 639	2 284	8 309	10	2
1923	34 537	181 957	1 030	6 458	43 573	6 795
1924	30 639	138 956	1 400	8 205	226 371	28 995
1925	29 364	101 112	192	944	421 150	45 438

	Niederlande				Frankreich	
	Einfuhr:		Ausfuhr:		Einfuhr:	Ausfuhr:
	t	1000 Gld.	*t*	1000 Gld.	*dz.*	*dz.*
1921	106	68	11	8	8 422	204
1922	123	85	13	10	9 667	104
1923	131	125	16	13	9 306	220
1924	191	165	11	11	8 752	314
1925	227	144	7	5	7 394	276
1926	232	145	13	8	10 722	453

In Amerika betrug die Produktion in Million. Pfund 1914 = 10,43; 1921 = 4,38; 1923 = 8,74.

Literatur: H. LEMME, Aceton als Lösungsmittel. Glauchau [1897]. – BECKER, Das Aceton und seine medizinische Verwendung [1867]. – H. M. BUNBURY, Die trockene Destillation des Holzes. Übersetzt von W. ELSNER, Berlin 1925. – M. KLAR, Technologie der Holzverkohlung. Berlin. 2. Aufl., 1910 (neuere Auflagen sind unveränderter Abdruck der 2. Aufl.). – G. BUGGE, Industrie der Holzdestillationsprodukte. Dresden 1927, enthält auch besonders die in den letzten 10–20 Jahren erschienene Literatur über deren synthetische Darstellungsmethoden.

G. Cohn (*M. Klar*).

Acetonitril, $CH_3 \cdot CN$. Angenehm riechende Flüssigkeit, brennbar mit pfirsichblütroter Farbe. *Schmelzp.* –44,40°; Kp_{760} 81,54°; $D^{14,1}_{4}$ 0,7906; D^{0}_{4} 0,8036. Die Verbindung ist mit Wasser mischbar, wird aber durch Salze wieder aus der Lösung abgeschieden.

Acetonitril ist im Rohbenzol enthalten (C. VINCENT und B. DELACHANAL, *Bull. Soc. chim. France* [2] **33**, 405 [1880]). Es wird durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid oder Phosphorpentasulfid auf Acetamid gewonnen (DUMAS, MALAGUTI und LEBLANC, *A.* **64**, 333 [1848]; L. HENRY, *A.* **152**, 149 [1869]), aus Acetamid durch Behandlung mit p-Toluolsulfochlorid und Natriumchlorid (*M.L.B.*, *D.R.P.* 380 323) oder aus Methyljodid und Cyankalium (L. HENRY, *Compt. rend. Acad. Sciences* **104**, 1182 [1887]; AUGER, ebenda **145**, 1289 [1907]). Im letzten Falle beträgt die Ausbeute 95% d. Th. A. MAILHE (*Bull. Soc. chim. France* [4] **23**, 232 [1918]; Caoutchouc et Guttapercha **15**, 9545 [1918]) gewinnt die Verbindung in guter Ausbeute durch Überleiten von Essigestern und Ammoniak über Aluminiumoxyd bei 480–500° oder über Thoroxyd bei 470–480°. Am billigsten und bequemsten erhält man den Körper aber mit Hilfe von Dimethylsulfat aus Cyankalium (P. WALDEN, *B.* **40**, 3215 [1907]; AUGER, *Compt. rend. Acad. Sciences* **145**, 1287 [1907]). Zu 65 *g* desselben und 50–60 *g* Wasser läßt man unter energischem Schütteln und Kühlung mit Eiswasser 126 *g* Dimethylsulfat in 3 Portionen hinzufließen und destilliert dann das Nitril auf dem kochenden Wasserbade ab. Zu der rückständigen Salzlösung gibt man vorsichtig das gleiche Quantum Cyankalium und erwärmt schließlich gelinde u. s. w. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Möglicherweise kann eine Synthese des Acetonitrils aus Acetylen und Ammoniak, bei der Brauneisenstein als Katalysator Verwendung findet, technische Bedeutung erlangen (RHENANIA, VEREIN CHEMISCHER FABRIKEN A. G., B. C. STUER und W. GROB, *D. R. P.* 415 684; vgl. *D. R. P.* 367 538, 382 091).

Acetonitril wird als Denaturierungsmittel für Handelsalkohole vorgeschlagen (CARI-MAUTRAND, *Bull. Soc. chim. France* [3] **29**, 765 [1903]). Es kann zur Darstellung von Äthylamin (A. SKITA, Karlsruhe, und C. PAAL, Erlangen, *D. R. P.* 230 724) und vielen andern organischen Präparaten dienen. Es ist ein gutes Lösungsmittel für Celluloseester, Celluloid, Lacke, Harze, Alkaloide u. s. w. (*D. R. P.* 368 476). *G. Cohn.*

Acetophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$, bildet große Krystallblätter von charakteristischem Geruch. *Schmelzp.* 20,5°; *Kp* 202°; D^{15}_{15} 1,0329. Die Verbindung ist mit Wasserdampf flüchtig. Sie reagiert nicht mit Bisulfit, gibt mit Aluminium- und Quecksilberchlorid, mit Phosphor-, Arsen-, Salpeter- und Pikrinsäure Doppelverbindungen und kondensiert sich mit Aldehyden. Mit 1% Jod auf 180–190° erhitzt, liefert sie symm. Triphenylbenzol (*Knoll*, *D. R. P.* 250 236).

Darstellung: C. FRIEDEL und J. M. CRAFTS, *Ann. Chim.* [6] **1**, 507 [1884]; **14**, 455 [1888]; M. NENCKI und E. STOEBER, *B.* **30**, 1769 [1897]; BOUVEAULT, *Bull. Soc. chim. France* [3] **17**, 1020 [1897]; C. R. NOLLER und R. ADAMS, *Journ. Amer. chem. Soc.* **46**,

[1] Acetone, acetone oil, and ethyl methyl ketone.

1889 [1924]. Man übergießt 2 *kg* sublimiertes Aluminiumchlorid mit 1,6 *kg* Schwefelkohlenstoff und läßt im Laufe von 5^h 1,3 *kg* Acetylchlorid und darauf in der gleichen Zeit 1,5 *kg* Benzol zutropfen. Nach 24stündigem Stehen zersetzt man das Reaktionsgemisch mit Wasser und destilliert das abgeschiedene Keton. Ausbeute 1,1 *kg*.

Acetophenon läßt sich auch katalytisch herstellen, indem man eine Lösung von 1 Tl. Benzoesäure in 1,5 Tl. Eisessig bei etwa 550^0 über einen Thoriumkatalysator (Bimsstein wird mit Thoriumnitratlösung getränkt und nach dem Trocknen erhitzt) leitet. Im Destillate sind 80% d. Th. an Acetophenon enthalten, neben kleinen Mengen Aceton, Benzol sowie unverbrauchter Essigsäure und Benzoesäure.

Acetophenon ist auch ein Bestandteil des Steinkohlenteers und in diesem von WEISSGERBER (*B.* **36**, 754 [1903]) nachgewiesen worden. Man isoliert es am besten in der Weise, daß man unter Verwertung der schwach basischen Eigenschaften der Ketone (BAEYER und VILLIGER, *B.* **34**, 2679, 3612 [1901]) das rohe Schwerbenzol des Steinkohlenteers mit etwa 4% Schwefelsäure von 60^0 *Bé* (78%) ausschüttelt und aus der abgezogenen Säure nach dem Verdünnen mit Wasser durch einen Dampfstrom die in ihr gelösten Ketone abbläst und einer weiteren Reinigung mit Phenylhydrazin unterwirft. Acetophenon ist aber nur in sehr geringen Mengen im Steinkohlenteer vorhanden, so daß sich seine Darstellung aus ihm nicht lohnt. Man ist daher lediglich auf vorstehende Synthesen angewiesen.

Verwendung. Acetophenon war eine Zeitlang als Schlafmittel unter dem Namen Hypnon in Anwendung und wurde, mit etwas Glycerin gemischt, in Gelatinekapseln dargereicht. Es ruft in Dosen von 0,05—0,15 *g* bei Erwachsenen tiefen Schlaf hervor. Man verwendet es ferner als Riechstoff. Acetophenon dient zur Darstellung von Atophan (*D. R. P.* 287304) und Malarin (*D. R. P.* 87897). Es liefert beim Erhitzen mit Formaldehyd und *konz.* Kalilauge harte, helle, harzartige Kondensationsprodukte (*Agfa, D. R. P.* 402996). *G. Cohn (Weger).*

Acetylcellulosen (Celluloseacetate) sind Essigsäureester der Cellulose, welche durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid auf Cellulose und Cellulosederivate bei Gegenwart eines Katalysators entstehen.

Wohl auf keinem Gebiete der chemischen Technik dürfte der Umfang der geleisteten Arbeit, die Größe der aufgewendeten Kosten, die Mannigfaltigkeit der erfinderischen Tätigkeit, die Anzahl der Patentanmeldungen und vor allem die Höhe der in die Entwicklung dieses Arbeitsgebietes gesetzten Erwartungen jahrzehntelang in solchem Mißverhältnis zu dem erzielten Resultate gestanden haben, wie auf demjenigen der Acetylcellulose. Seitdem im Jahre 1894 CROSS und BEVAN zum erstenmal eine Acetylcellulose, das vermeintliche Cellulosetetraacetat, technisch dargestellt hatten, ist das neuerschlossene Gebiet von den verschiedensten Seiten und unter den verschiedensten Gesichtspunkten bearbeitet worden. Es hat sich eine ganze Reihe industrieller Werke mit der fabrikatorischen Herstellung von Celluloseacetaten und mit Versuchen zu ihrer technischen Verwertung beschäftigt, ohne daß ein greifbarer Erfolg zu verzeichnen gewesen wäre, da anfänglich keine Anwendungsgebiete vorhanden waren, bei welchen die besonderen Eigenschaften der Acetylcellulose einen Ausgleich boten für den hohen Einstandspreis und die relativ schwierige Verarbeitungsweise der Acetylcellulose.

Den Anlaß zu der intensiven Bearbeitung dieses Gebietes, insbesondere in Hinsicht auf den Ersatz der feuergefährlichen Nitrocellulose in allen ihren Anwendungsmöglichkeiten durch die schwer brennbare Acetylcellulose, gab wohl die mißverstandene Auslegung der von CROSS und BEVAN in ihrer ersten Patentschrift im Jahre 1894 gemachten Bemerkung (*D. R. P.* 85329), daß „Acetylcellulose an Stelle des Kollodiums benutzt werden könne". Dies war an sich schon unrichtig, denn das Kollodium verdankt seine Verwendbarkeit hauptsächlich seiner eigentümlich hohen Viscosität, dem schnellen Erstarren seiner Lösungen in Alkohol und Äther und der Zähigkeit der beim Trocknen derselben hinterbleibenden dünnen

Häutchen. Schon in diesen 3 Hauptpunkten unterschied sich aber das Acetat von CROSS und BEVAN zu seinen Ungunsten vom Kollodium; denn als Lösungsmittel kamen dafür nur Chloroform und hochsiedende Produkte, wie Nitrobenzol, Epichlorhydrin u. s. w. in Frage, die beim Verdunsten dünne, zwar dem Kollodium ähnlich sehende, jedoch nach kurzer Zeit spröde und brüchig werdende Häutchen hinterließen. Vor allem aber fehlte den Acetylcelluloselösungen vollkommen diejenige Eigenschaft, welche dem Kollodium sein Hauptanwendungsgebiet: „photographische Emulsionen", erschlossen hatte, nämlich die Tragfähigkeit für Halogensilber, so daß also die genannte Ansicht von CROSS und BEVAN nicht bzw. nur in sehr beschränktem Umfange zutraf. Tatsächlich ist das Verfahren von CROSS und BEVAN, welches später durch die *D.R.P.* 86368, 105347, 112817 ausgebaut wurde, nicht zu irgend welcher Bedeutung gelangt. Es wurde zwar von FÜRST HENCKEL VON DONNERSMARCK erworben; doch versuchte dieser vergeblich, für das Produkt Anwendungs- und Absatzgebiete zu finden.

Umso merkwürdiger ist es, daß WEBER in der ersten Veröffentlichung über diese neuen Celluloseester (*Ztschr. angew. Chem.* 12, 5 [1899]), obschon er nach eigener Angabe größere Filme nur in der minimalen Stärke irisierender Blättchen hat erhalten können, die Acetate ohne Einschränkung als „Ersatzprodukte des Celluloids für alle Zwecke bezeichnet, für welche eine Herabsetzung der Feuergefährlichkeit des Celluloids erwünscht wäre". Damit war das Schlagwort „schwerentflammbares Celluloid" gefallen, und es ist nicht auffallend, daß alsbald eine umfangreiche erfinderische Tätigkeit auf dem Gebiete der Acetylcellulose einsetzte, insbesondere nachdem die FÜRST DONNERSMARCKSCHEN KUNSTSEIDE- UND ACETATWERKE zu den — sich als nicht durchführbar erweisenden — Verfahren von CROSS und BEVAN auch diejenigen von LEDERER erworben hatten und andererseits die Aufnahme der Acetylcellulose-Herstellung durch *Bayer* (nach dem Verfahren von EICHENGRÜN und BECKER) gezeigt hatte, daß die Großindustrie dem neuen Produkt Interesse entgegenbrachte. Allerdings stellte sich bei diesen Arbeiten sehr bald heraus, daß die nach den damaligen Methoden gewonnene Acetylcellulosestufe, das Cellulosetriacetat, und die Nitrocellulose zwar äußerlich große Ähnlichkeit besitzen, tatsächlich aber zwei grundverschiedene Körper von durchaus verschiedenartigem Verhalten sind, die wohl in vielen Fällen für die gleichen Verwendungszwecke in Frage kommen konnten, für die aber die entsprechenden Arbeitsbedingungen erst gefunden werden mußten. Naturgemäß war es leichter, die Anwendungsmöglichkeiten und Anwendungsgebiete aufzufinden, als die Anwendungsmethoden und Anwendungsbedingungen festzustellen.

So kam es, daß in relativ kurzer Zeit Patente auf die wichtigsten Verwendungsarten genommen wurden, so auf diejenige zur Herstellung von Glühlampenfäden durch LITTLE, auf künstliche Seide durch WAGNER, künstliches Roßhaar durch die VEREINIGTEN KUNSTSEIDEFABRIKEN, hornartige Massen durch LEDERER, photographische Films und unbrennbare Films sowie unbrennbare celluloidartige Massen durch EICHENGRÜN und BECKER, daß aber die fabrikatorische Verwertung dieser Patente nur sehr langsame Fortschritte machte. Der Hauptgrund hierfür lag, wie bereits angedeutet, in dem durchaus verschiedenartigen Verhalten des Cellulosetriacetates gegenüber dem der Nitrocellulose, daß es nicht nur nicht ermöglichte, die bei der letzteren üblichen Arbeitsweise, Lösungsmethoden, Zusammensetzung u. s. w., beizubehalten, sondern im Gegenteil dazu zwang, fast durchweg die bei der Nitrocellulose bzw. dem Celluloid gesammelten Erfahrungen zu verwerfen. Verhält sich doch die Acetylcellulose in den wichtigsten Punkten geradezu entgegengesetzt wie die Nitrocellulose. So wird die letztere vom Campher gelöst, Acetylcellulose nicht; sie gibt mit Camphersatzmitteln harte, celluloidartige Massen, die Acetylcellulose dagegen weichplastische Materialien; sie wird durch Zusatz von Ricinusöl erweicht, Acetylcellulose durch fette Öle hart und brüchig; sie löst sich in Amylacetat,

Alkohol, Äther, Essigäther, Aceton und andern leicht zugänglichen Lösungsmitteln; Cellulosetriacetat wird dagegen durch diese Lösungsmittel nicht nur nicht gelöst, sondern zum Teil aus seinen Lösungen in andern Lösungsmitteln ausgefällt.

Das Cellulosetriacetat wurde überhaupt nur von sehr wenigen Lösungsmitteln aufgelöst, von welchen einige, wie Chloroform, Acetylentetrachlorid, Nitrobenzol, gesundheitsschädlich, andere, wie Essigsäure und Ameisensäure, zu ätzend, wieder andere, wie Dichlorhydrin, Epichlorhydrin und Acetin, zu hochsiedend waren, so daß eine technische Verwendung des Triacetates an sich wesentlich schwieriger war als diejenige der Nitrocellulose. Dazu kamen weitere erschwerende Momente, welche es dem Triacetat unmöglich machten, mit der Nitrocellulose erfolgreich in Konkurrenz zu treten.

Das erste und schwerstwiegende war die Preisfrage. Während Nitrocellulose durch direkte Einwirkung des relativ billigen Salpetersäure-Schwefelsäure Gemisches auf die ebenfalls billige Holzcellulose hergestellt wird, mußten zur Fabrikation von Acetylcellulose — da sich Holzcellulose als ganz ungeeignet erwies — Baumwoll-Linters benutzt werden, die noch dazu durch einen kostspieligen Reinigungsprozeß von anhaftenden Samenschalen und andern Beimengungen befreit werden mußten. Statt mit billigen anorganischen Säuren mußte die Esterifizierung mit Acetylchlorid bzw. später mit Essigsäureanhydrid ausgeführt werden, u. zw. erwies sich im allgemeinen nicht nur die Anwendung eines Überschusses an Anhydrid, sondern auch die Gegenwart einer fast gleich großen Menge Eisessig als unbedingt notwendig für die Durchführung einer gleichmäßigen Acetylierung. Die Rolle des Eisessigs bei der Acetylierung, welcher sich durch kein anderes billigeres Lösungsmittel ersetzen ließ, ist noch ungeklärt. Einen Aufschluß hierüber gibt vielleicht die Feststellung von K. Hess, daß sich Triacetylcellulose und Diacetylcellulose in bestimmten Konzentrationsgrenzen in Eisessig molekular auflösen, d. h. bis zu Molekülgrößen, welche genau einem Glucoseanhydrid entsprechen, als welches die Cellulose selbst aufzufassen ist. Da zur Herstellung eines Kilogrammes Acetylcellulose die 4—5fache Menge des Eisessig-Essigsäureanhydrid-Gemisches benötigt wurde, u. zw. zu einer Zeit, zu der die synthetische Essigsäure noch ein unbekannter Begriff war, waren die Herstellungskosten des Triacetates um ein Vielfaches höher als diejenigen der Nitrocellulose. Dies umsomehr, als auch die Fabrikation des Acetats infolge der Schwierigkeit, größere Mengen Baumwolle gleichmäßig mit der Acetylierungsflüssigkeit zu befeuchten und die Reaktionswärme an allen Stellen der Apparatur in bestimmten Grenzen zu halten, sehr beeinträchtigt wurde.

Trotzdem würde voraussichtlich schon zur damaligen Zeit, d. h. in den ersten Jahren dieses Jahrhunderts, das Triacetat infolge seiner Ähnlichkeit mit der Kollodiumwolle und seinem Vorzuge der Schwerbrennbarkeit Bedeutung erlangt haben, wenn es damals schon gelungen wäre, aus ihm einen vollwertigen Ersatz für die wichtigsten Nitrocelluloseprodukte: das Celluloid, für dessen Herstellung es damals noch keine stabilisierte Nitrocellulose gab, die Chardonnet-Seide, welche damals noch aus nichtdenitrierter Kollodiumwolle hergestellt wurde, den Kinematographenfilm, welcher damals noch mit Gas- oder gar Äther-Sauerstoff-Kalklicht beleuchtet wurde und infolgedessen eine besonders große Gefahrenquelle bildete, herzustellen. Dies war aber nicht möglich, weil das Cellulosetriacetat, also das bei der direkten Acetylierung von Baumwolle entstehende Primärprodukt, wie bereits erwähnt, ganz andere Eigenschaften besaß als das Celluloid und weder mit Campher noch mit einem Campherersatzmittel hart plastische Massen bildete. Die mit diesen Produkten hergestellten Schichten veränderten sich nach mehr oder weniger kurzer Zeit; die Erweichungsmittel schieden sich in flüssiger Form oder in Krystallform auf der Oberfläche aus; die Filme und Platten wurden hart und brüchig; die Seidenfäden verloren ihre Festigkeit, und es trat in vielen Fällen eine vollkommene Zersetzung des Triacetates unter Essigsäureabspaltung auf.

Das Cellulosetriacetat, auf welches so große Hoffnungen gesetzt worden sind und zu dessen Herstellung zahllose Patente angemeldet worden waren, hat sich als technisch vollkommen wertlos erwiesen und wird schon seit vielen Jahren überhaupt nicht mehr dargestellt.

Eine Änderung dieser Verhältnisse trat erst ein, als es EICHENGRÜN, BECKER und GUNTRUM im Jahre 1905 gelungen war, das primäre Triacetat durch Behandlung mit verdünnten Säuren in ein Produkt von vollkommen veränderten Eigenschaften überzuführen, und die fabrikationsmäßige Herstellung dieses, in wasserfreiem Aceton leicht löslichen Cellulosehydroacetates durch *Bayer* durchgeführt worden war (*Ztschr. angew. Chem.* **20**, 922 [1907], **21**, 1211 [1908]). Dieses neue Acetat, welches in seinem Essigsäuregehalt zwischen dem Cellulose-Di- und -Triacetat steht, welches unter dem Namen Cellit in den Handel kam und bis fast zu Kriegsbeginn das einzige fabrikatorisch hergestellte Celluloseacetat blieb, unterscheidet sich vom Triacetat, dessen typisches Lösungsmittel das Chloroform war, einerseits durch seine Leichtlöslichkeit in Aceton, u. zw. sogar in vollkommen wasserfreiem Aceton, andererseits durch seine Unlöslichkeit in Acetylentetrachlorid, in welchem es sich nur bei Gegenwart von Alkohol auflöst, während das Cellulosetriacetat in Acetylentetrachlorid spielend löslich ist. Die in der Technik allgemein übliche Unterscheidung zwischen chloroformlöslicher und acetonlöslicher Acetylcellulose ist unzweckmäßig, weil die Triacetate meistens nicht in reinem Chloroform, sondern nur in alkoholhaltigem Chloroform löslich sind; besser wäre es, die Acetylcellulosen würden nach ihrem sehr prägnanten Verhalten zu Acetylentetrachlorid unterschieden, da nur diejenigen Sorten acetonlöslicher Acetylcellulose technische Bedeutung erlangt haben, welche sich in reinem Acetylentetrachlorid nicht lösen. Die nach dem noch vor dem englischen Cellitpatent *Bayer* 24067 [1906] angemeldeten *A. P.* 838350 [1904] von MILES hergestellten acetonlöslichen Hydrolysierungsprodukte dürften Zwischenstufen zwischen Triacetat und Cellit bilden, denn sie sind nach Angaben des Patentes im Gegensatz zu Cellit in Acetylentetrachlorid löslich. Es gelang erst nach Jahren, das an sich sehr einfache Hydrolysierungsverfahren von MILES so auszuarbeiten, daß es ebenfalls zu der Cellitstufe führte, so daß die handelsübliche acetonlösliche Acetylcellulose seit etwa 1912 auch nach dem MILES-Verfahren technisch hergestellt wurde.

Dieses acetonlösliche Acetat unterscheidet sich von dem primären Triacetat nicht nur durch die Löslichkeit in Aceton, sondern auch in andern, leicht zugänglichen Lösungsmitteln, wie Essigsäureäthyl- und -methylester, Ameisensäureäthylester und vor allem in der Mischung von Alkohol-Benzol in der Wärme bzw. Alkohol-Benzol-Aceton in der Kälte (Cellonverfahren). Aber selbst diese günstigen Löslichkeitseigenschaften würden dem Cellulosehydroacetat, dem sekundären Acetat, nicht zu einem Erfolge verholfen haben, wenn es nicht gleichzeitig sich in seinen Gesamteigenschaften der Nitrocellulose sehr ähnlich erwiesen hätte. Es zeigte in bezug auf Stabilität, Festigkeit und Widerstandsfähigkeit der aus ihm hergestellten Schichten und Fäden, auf das Verhalten gegenüber Campherersatzmitteln und Weichmachungsmitteln diejenigen Eigenschaften, welche das primäre Acetat hatte vermissen lassen und welche eine umfangreiche Verwendung in der Technik ermöglichten.

Es gelang in relativ kurzer Zeit, die wichtigsten Anwendungsgebiete zu erschließen und auszubauen. Schon auf der Versammlung des VEREINES DEUTSCHER CHEMIKER in Danzig 1907 konnte EICHENGRÜN über die Verwendung des Cellits in Acetonlösung zur Herstellung schnelltrocknender Lacke und Imprägnierungen, insbesondere für die Herstellung wasserdichter und abwaschbarer Papiere, für die Isolation von Drähten, das Gießen dünner Folien, das Spinnen von Acetatseide nach dem Trockenspinnverfahren, die Herstellung photographischer Emulsionen berichten und im nächsten Jahre bei der Versammlung desselben Vereines in Nürnberg den unbrennbaren Cellit-Kinematographenfilm demon-

strieren. Es folgte dann die Einführung der Baykofäden, d. h. Baumwollfäden, welche mit Hilfe von Cellit als Bindemittel mit Goldbronze und farbigen Bronzen überzogen wurden und in der Posamenterie große Bedeutung erlangt haben, und im Jahre 1909 die Herstellung des unbrennbaren Celluloids, „Cellon“, also desjenigen Produktes, welches das Hauptziel der bisherigen Celluloseacetat-Arbeiten gewesen war.

Die Herstellung dieses unbrennbaren Acetatcelluloids war ermöglicht worden durch die Auffindung des eigenartigen Cellonlösungsverfahrens, d. h. der Lösung der acetonlöslichen Acetylcellulose in einer heißen Mischung von 2 Nichtlösungsmitteln, durch welche eine ähnliche Gelatinierung herbeigeführt wurde, wie sie für die Celluloidfabrikation aus Nitrocellulose erforderlich ist. Wurden diese nur in der Wärme lösenden Gemische von Nichtlösungsmitteln mit Kaltlösungsmitteln versetzt, so lösten sie die Acetylcellulose auch ohne Erwärmung und bildeten hochviscose, leicht streichbare Lacke, die Cellonlacke.

Im Jahre 1910 wurde bei den ALBATROSS-WERKEN das erste Flugzeug mit Cellonlacken behandelt, nachdem bis dahin die Flugzeugbespannung ausschließlich mit den für Luftballons üblichen Gummistoffen bespannt worden waren. Durch die Lackierung von Flugzeugtragflächen mit Acetatlacken wurde nicht nur eine absolute Wasserfestigkeit, Öl- und Benzinfestigkeit erzeugt, sondern auch der Gummistoff überflüssig; er konnte durch Leinen ersetzt werden, welches durch die Acetatschicht trommelartig gespannt wird. Dieses Anwendungsgebiet hat die Entwicklung der Acetylcelluloseindustrie in außerordentlich hohem Maße gefördert.

Denn trotzdem durch die fabrikatorische Darstellung des Cellits seine industrielle Verwertung, wie oben erwähnt, ermöglicht und angebahnt worden war, haben sich die verschiedenen Anwendungsgebiete aus später zu erörternden Gründen, in allererster Linie aber wegen der absolut ausschlaggebend gebliebenen Preisfrage, viel langsamer entwickelt, als man dies in Anbetracht der erzielbaren Feuersicherheit hätte erwarten sollen.

Diese Verhältnisse änderten sich mit der Einführung der Acetat-Flugzeuglacke in die junge, sich außerordentlich schnell entwickelnde Flugzeugindustrie, durch welche auch vor allem das Ausland auf die Acetylcellulose aufmerksam und zu ihrer Verwendung veranlaßt wurde. Während bis dahin lediglich *Bayer* die acetonlösliche Acetylcellulose hergestellt und mit ihr auch das Ausland versorgt hatte, nahmen nunmehr in den folgenden Jahren auch ausländische Firmen die Fabrikation auf, nachdem es inzwischen gelungen war, das MILESsche-Verfahren fabrikatorisch so auszubauen, daß nach ihm ebenfalls ein dem Cellit ebenbürtiges Acetat hergestellt werden konnte. Die ersten, welche die Erzeugung von acetonlöslicher Acetylcellulose in größerem Umfange durchführten, waren die Brüder Dr. C. und Dr. H. DREYFUS in Basel, welche ihr unter Benutzung der Verfahren von *Bayer* und von MILES fabriziertes Acetat unter dem Namen Cellonit in den Handel brachten. Anfänglich mit nur geringem Erfolg, bis ihnen dann der ausbrechende Weltkrieg die Früchte aller vor ihnen, von den verschiedensten Seiten geleisteten Arbeiten in den Schoß warf, da sie die einzigen waren, denen die bisher in Deutschland lokalisierte technische Herstellung des Hydrocellulòseacetats geläufig war. Die Folge davon war die Gründung von Acetatfabriken in Frankreich, England und Amerika durch die Gebrüder DREYFUS, in welchen mit der steigenden Entwicklung des Flugzeugwesens im Kriege ungeheure Quantitäten von Acetylcellulose und von Flugzeuglacken hergestellt worden sind. Auch in Deutschland hat naturgemäß die Fabrikation der Flugzeuglacke und infolgedessen diejenige der acetonlöslichen Acetylcellulose sehr bedeutenden Umfang erlangt. Die letztere wurde in Deutschland außer von *Bayer* auch von andern Fabriken, wie dem VEREIN FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE in Mainz, von *Heyden*, und diejenige der Flugzeuglacke von zahlreichen Lackfabriken aufgenommen. Da während des Krieges infolge der Bedeutung der Flugzeuglacke

für die Kriegsführung eine Verwendung der Acetylcellulose für nichtmilitärische Zwecke untersagt war, mußten nach dem Kriege erst Anwendungsmöglichkeiten für die im Überfluß vorhandenen Vorräte gesucht werden. Sie fanden sich hauptsächlich auf denjenigen Gebieten, auf welchen ein erheblicher Rohstoffmangel vorhanden war, so beispielsweise auf dem Gebiete der Wäsche-, Kunstleder-, Wachstuch-, Linoleum-Industrie, der Isolierlacke u. a. Als wichtigstes neues Anwendungsgebiet dürfte wohl die Herstellung eines preßbaren und vor allem in der Art des Metallspritzgusses spritzbaren Acetatpulvers zu betrachten sein, welches unter dem Namen Lonarit und Trolit eine außerordentlich vielseitige Verwendung, insbesondere in der Schwachstromindustrie und der Luxuswarenfabrikation gefunden hat.

Einen ganz andern und unerwarteten Weg hat man in England eingeschlagen, um die großen Kapitalien, welche speziell die englische Regierung in die Dreyfusschen Acetatfabriken in Spondon, die British Cellulose Manufacturing Co., hineingesteckt hatte, zu retten. Da wirklich große Anwendungsgebiete nicht vorhanden waren, versuchten die Gebrüder Dreyfus die Herstellung von Acetatkunstseide und haben diese Versuche, entgegen allen Erwartungen und pessimistischen Ansichten, zu einem überraschend günstigen Abschluß gebracht. Überraschend deshalb, weil auf dem Gebiete der Acetatkunstseide und auch ihrer Anfärbung bereits zahllose Patente von anderer Seite genommen waren, ohne daß es bisher gelungen war, für dieses Produkt irgend welches Interesse zu erregen. Diese Verhältnisse haben sich seit Durchführung der Großfabrikation durch die Gebrüder Dreyfus (British Celanese Co.), vor allem aber durch die grundlegenden Arbeiten Clavels über die Acetatseidefärberei, so geändert, daß die Acetatseide, welche heute bereits von einer größeren Reihe von Firmen in verschiedenen Ländern hergestellt wird, eines der wichtigsten Textilprodukte zu werden verspricht. Die acetonlösliche Acetylcellulose ist also etwa 20 Jahre nach ihrer ersten technischen Darstellung eines der wichtigsten chemischen Rohprodukte geworden.

Darstellung der primären Acetylcellulose (Cellulosetriacetat).

Nachdem schon 1865 Schützenberger die Acetylierung der Cellulose durch Erhitzen derselben mit Essigsäureanhydrid auf hohe Temperaturen gelungen war und Franchimont im Jahre 1879 das (auch dem modernen Darstellungsverfahren noch zugrunde liegende) Prinzip der Anwendung eines Katalysators — allerdings unter unrichtigen Temperaturbedingungen — versucht hatte, gelang zum erstenmal die technische Durchführung der Acetylierung den bekannten Erfindern der Viscose, Cross und Bevan, die im Jahre 1894 das grundlegende *D. R. P.* 85329 anmeldeten, nach welchem ein (vermeintliches) Cellulosetetraacetat durch Behandlung von Cellulosehydrat mit Acetylchlorid bei Gegenwart von Zinkacetat zur Bindung der Salzsäure ohne Erwärmung hergestellt wurde. In weiteren Patentschriften (*D. R. P.* 86368, 105347, 112817) bildete Cross — zum Teil in Gemeinschaft mit Weber und Frankenburg — das inzwischen in den Besitz des Grafen Henckel-Donnersmarck übergegangene Verfahren unter Ersatz des Zinkacetats durch Magnesiumacetat und durch Zufügung von indifferenten Verdünnungs- bzw. Lösungsmitteln (Nitrobenzol) weiter aus. So wurde das erste Celluloseacetat, welches beim Verdunsten seiner Chloroformlösungen eine zusammenhängende Schicht vom Charakter der Kollodiumhäute hinterließ, nach diesem Verfahren fabrikatorisch hergestellt und im Jahre 1898 unter der — unrichtigen — Bezeichnung Cellulosetetraacetat von den Henckel-Donnersmarck-Werken auf den Markt gebracht.

Weitere Patente, welche sämtlich auf der Einwirkung von Acetylchlorid auf Hydrocellulose beruhten, folgten, so dasjenige von Wohl (*D. R. P.* 139669 [1899]), der Cellulose bei Gegenwart von Pyridin — zur Bindung der entstehenden freien Säure — und von Althausse (*A. P.* 692497 [1902]), welcher die eigenartigen — nach den Patenten Sthamer (*D. R. P.* 123121 und 123122 [1900]) durch Chlorierung von Cellulose in Eisessig erhaltenen — Hydrocellulosen mit Acetylchlorid und Schwefelsäure behandelte.

Einen wesentlichen Fortschritt brachte das *D. R. P.* 118 538 [1899] von LEDERER, welcher schwefelsäurehaltige Hydrocellulose (nach GIRARD) statt mit Acetylchlorid mit Essigsäureanhydrid in der Wärme, bei etwa 70°, behandelte und der in seinem *Zus.-P.* 120 713, nach welchem die vorgenannte Reaktion bei Temperaturen unter 30° ausgeführt wurde und nach welchem zum erstenmal einheitliche Celluloseacetate erhalten wurden, zweifellos die Grundlage für die weitere Entwicklung der Acetatindustrie geschaffen hat. Hat sich doch bei allen späteren Arbeiten gezeigt, daß die Temperatur von ausschlaggebender Bedeutung für den Verlauf der Reaktion und für die Eigenschaften des bzw. der Acetylierungsprodukte ist und daß die Regulierung derselben eine der wichtigsten Fragen der fabrikmäßigen Darstellung bildet, weil nicht nur Temperatursteigerungen von außerordentlich schädlichem Einflusse auf die Qualität der Acetate sind, sondern auch Temperaturerniedrigungen den Verlauf der Reaktion unterbrechen und damit die Bildung der richtigen Acetylierungsstufe endgültig verhindern können. Nach einem weiteren Patent (*D. R. P.* 163 316 [1901]) erzeugte LEDERER die Hydrocellulose im Reaktionsgemisch selbst, indem er Baumwolle mit Eisessig und Schwefelsäure behandelte und dann erst das Anhydrid zusetzte.

Als Ausgangsmaterial benutzten ebenfalls die Hydrocellulose LANDSBERG, der nach *E. P.* 486 [1902] Phosphorsäure, die *Agfa,* welche nach dem *F. P.* 435 507 [1911] Chlor und Brom als Katalysator benutzten, sowie BOESCH (*A. P.* 708 456), der Xanthogenat statt der durch Säurewirkung hergestellten Hydrocellulose acetylierte.

Im Gegensatz zu vorgenanntem Verfahren gingen EICHENGRÜN und BECKER (*D. R. P.* 159 524 [1901], *Bayer*) von der unveränderten Cellulose aus, in der Erwartung, hierdurch zu festeren, d. h. weniger zur Brüchigkeit neigenden Acetaten zu gelangen, als bei Benutzung der strukturlosen — immerhin bereits ein Abbauprodukt der Cellulose darstellenden — Hydrocellulose entstehen. Sie erkannten ihr durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure auf Baumwolle bei niedriger Temperatur erhaltenes Produkt als Cellulosetriacetat (*A. P.* 790 565). Die Annahme, daß es sich um ein neues, von den Tetraacetaten CROSS' und LEDERERS u. s. w. verschiedenes Produkt handle, erwies sich insofern nicht als begründet, als auch diese Produkte später von OST (*Ztschr. angew. Chem.* **19**, 998 [1906]) als Triacetate erkannt wurden.

Diese Methode der direkten Acetylierung unveränderter Baumwolle bildet die Grundlage der modernen Acetatindustrie, obschon man vielfach — jedoch ohne besonderen Vorteil — versucht hat, die Schwefelsäure durch schwefelsäureabspaltende oder analog wirkende Kontaktsubstanzen zu ersetzen.

So werden als Katalysatoren benutzt: Phenol- und Naphtholsulfosäuren von MORK, LITTE & WALKER, *A. P.* 709 922 [1902], wobei aber tatsächlich nur die unter den angegebenen Bedingungen anhaftende Schwefelsäure wirkt, da reine Sulfosäuren wirkungslos sind. Das gleiche gilt von den Sulfofettsäuren, z. B. Ricinolsulfosäure (PAUTHONIER, *F. P.* 909 465 [1909]), während neutrale Schwefelsäureester, z. B. Dimethylsulfat (A. CORTI, Ch. Fabrik Flora, *E. P.* 9998 [1905]), ferner saure Schwefelsäureester, Ätherschwefelsäuren (DREYFUS, *F. P.* 430 606 [1911]) und Bleikammerkrystalle (DREYFUS, *F. P.* 413 671 [1910]), nur durch Schwefelsäureabspaltung wirken, also lediglich als Umgehungsverfahren des obengenannten *D. R. P.* 159 524 aufzufassen sind.

Von Schwefelsäurederivaten als Kontaktsubstanzen wurden weiterhin vorgeschlagen von der SOCIÉTÉ D'EXPLOSIFS (*F. P.* 38590 [1905]) Sulfoessigsäure sowie Sulfurylchlorid und Chlorsulfonsäuren von *Heyden* (*E. P.* 24382 [1910]), während als Derivate der Phosphorsäure Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid von BOLSTON und BRIGGS (*E. P.* 10243 [1903]), angegeben wurden. Eine Reihe von Patenten beruht auf der Verwendung von schwach wirkenden, das Endprodukt in geringerem Maße als Schwefelsäure beeinflussenden bzw. leichter auswaschbaren Kontaktsubstanzen. Hierher gehören in erster Linie die Patente KNÖVENAGELS (*Knoll, D. R. P.* 180 666 und 180 667 [1905]), nach welchen Sulfinsäuren, *D. R. P.* 201 233 [1906], nach welchem flüchtige Mineralsäuren, wie Salzsäure, *D. R. P.* 203 178 [1906], nach welchem Neutralsalze (jedoch keine Alkalisalze), speziell Chlorzink, benutzt werden. Übereinstimmend hiermit benutzt die SOC. D'EXPLOSIFS ET DE PRODUITS CHIMIQUES Chlorzink (*F. P.* 385 179 [1907]) und analog PASCHKE (*E. P.* 15868 [1912]) Kupfersulfat unter nachheriger Chlorierung (?), während *Schering* und LOOSE die Sulfate des Hydrazins und Hydroxylamins als Katalysatoren anwenden (*E. P.* 27228 [1912]). Halogenhaltiger Fettsäuren, insbesondere der Trichloressigsäure, als Kontaktsubstanzen bedient sich die *Agfa* (*D. R. P.* 198 482 [1905]) sowie – unter Anwendung geringerer Mengen – *Knoll* (*D. R. P.* 203 642 [1906]). MILES (*A. P.* 733 729 [1903]), der Schwefelsäureanhydrid anwendet, sucht das Essigsaureanhydrid in der Reaktion selbst durch Einwirkung von P_2O_5 auf Eisessig herzustellen. Von dem gleichen Gesichtspunkt aus geht die SOC. LYONNAISE (?) (*F. P.* 432 751 [1911]), indem sie Phosgen auf Eisessig im Reaktionsgemisch einwirken läßt, Verfahren, die, wenn sie überhaupt ausführbar sein sollten, schwerlich zu einheitlichen Acetaten führen können. Noch weniger verwendbar dürfte eine Reihe anderer Patente sein, deren Inhalt und Zweck zum Teil vollkommen unverständlich ist, wie beispielsweise das *F. P.* 432 744 [1911] von PETERS, bei welchem die Cellulose vor der Acetylierung mit einem Gemisch von Dichlorhydrin und Palmitinsäure vorbehandelt wird.

Der Ersatz der Schwefelsäure durch andere Katalysatoren bezweckte hauptsächlich, die bei der Veresterung mit Schwefelsäure leicht auftretende Acetolyse und

andere Zersetzungsvorgänge zu vermeiden. Es gelang aber im allgemeinen nicht, auf diesem Wege die Qualität des primären Produktes zu verbessern und einen gleichmäßigen Verlauf der Reaktion zu bewirken, im Gegenteil, es führte eine Reaktionsverlangsamung durch schwachwirkende Katalysatoren meist zu unbrauchbaren Gemischen verschiedener Acetylierungsstufen, während bei der Unterstützung der Reaktion durch Wärme fast immer ein gleichzeitiger Abbau, zum Teil unter Molekülvergrößerung infolge von Polymerisationen, eintrat. Diese Verfahren sind deshalb auch fast ausnahmslos nicht zur technischen Ausführung gelangt, sondern es wird ganz allgemein nach dem oben genannten Patent 159 524 durch direkte Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Baumwolle unter Verwendung von Essigsäure als Lösungsmittel und etwa 10% Schwefelsäure als Katalysator bei einer Temperatur von durchschnittlich 15° gearbeitet.

Ausführung der Acetylierung. Als Ausgangsprodukt für die Herstellung der Celluloseacetate kommt praktisch nur unveränderte oder gebleichte Baumwolle in Frage, u. zw. in erster Linie Baumwoll-Linters, welche auf chemischem und mechanischem Wege von den anhaftenden Verunreinigungen, insbesondere den Resten von Samenkapseln, befreit werden. Die für die Herstellung von Nitrocellulose benutzten Cellulosestoffe wie Papier, Zellstoff, Holzschliff haben sich bisher für die Acetatherstellung als unbrauchbar erwiesen. Zur Acetylierung benutzt man im allgemeinen starke Knetapparate aus Bronze, da dieses Material das einzige ist, welches der dauernden Einwirkung der Essigsäure standhält. Die Apparate sind zur Regulierung der Temperatur sowohl mit Kühl- wie mit Heizvorrichtungen versehen; denn Steigerung der Temperatur auf über 30° führt leicht zu brüchigen, unbrauchbaren Acetaten, Erniedrigung der Temperatur unter 0° zur teilweisen oder vollkommenen Unterbrechung der Acetylierung. Bei der Acetylierung mit Schwefelsäure bilden sich als Zwischenprodukte Sulfoacetate, welche im weiteren Verlaufe der Reaktion in Diacetate bzw. Triacetate übergehen. Von der mehr oder weniger vollkommenen Eliminierung der Sulfogruppen, also von der Abwesenheit der Schwefelsäure im fertigen Acetat, hängt dessen Brauchbarkeit in sehr erheblichem Maße ab, so daß nur Acetylcellulosen mit einem Schwefelsäuregehalt von 0,1 bis höchstens 0,2% als stabilisiert erachtet werden können. Die Sulfoacetate, deren Bildung durch Erhöhung der Schwefelsäuremenge begünstigt wird, sind in frisch gefälltem Zustande beim Erwärmen in Alkohol löslich; im trockenen Zustande lösen sie sich in 70%igem Alkohol bei Wasserbadtemperatur zu einer dickflüssigen Gallerte, die beim Erkalten zu einer gelatineartigen schneidbaren Masse erstarrt, welche als „fester Spiritus" zu Alkoholverbänden Verwendung gefunden hat.

Diese Produkte, von EICHENGRÜN und BECKER zuerst erhalten (*Bayer D. R. P.* 153 350 [1901] und 185 837 [1902]), wurden von CROSS und BEVAN als Sulfoacetate der Cellulose erkannt (*B.* 38, 353, 1859 [1905]). Wasserlösliche Celluloseester erhielt CLAESSEN (*D. R. P.* 222 450 [1908]) durch Acetylierung bei Gegenwart von Pyridinsulfat bzw. Chinolinsulfat und in Wasser gelatinierende Acetate LEDERER durch längere Einwirkung von Wasser auf Triacetat (*E. P.* 7687 [1912]). Niedrigere Acetylierungsstufen entstehen nach MORK durch teilweise Verseifung der Acetate mit Alkalien oder Säuren (*F. P.* 416 752 [1910]) sowie nach CROSS und BRIGGS (*D. R. P.* 224 330 [1907]) durch Acetylierung bei Gegenwart von Zinkchlorid und vorzeitige Unterbrechung der Reaktion. Acetate, welche Stickstoff bzw. Nitrogruppen enthalten, entstehen nach LEDERER (*D. R. P.* 179 947 [1905] und 200 149 [1906]) durch Acetylierung von Nitrocellulose, während nach einem Verfahren der *Agfa* (*F. P.* 449 253 [1912]) stickstoffhaltige acetonlösliche Acetate durch Acetylierung von Cellulosederivaten, die Stickstoff enthalten, aber unlöslich in Eisessig sind, gebildet werden.

Der typische Verlauf einer Acetylierung mit Schwefelsäure ist der folgende:

20 *kg* Baumwolle werden in ein Gemisch von 70 *kg* Essigsäureanhydrid und 70 *kg* Eisessig eingetragen; man rührt dann in kleinen Portionen 2 *kg* Schwefelsäure von 66° *Bé* hinein, wobei die Temperatur unterhalb 30° gehalten wird. Nach kurzer Zeit beginnt die Baumwolle aufzuquellen und zu erweichen Sie geht allmählich in den Zustand einer gelatinösen Paste über, die Fasern verschwinden mehr und mehr, und es entsteht je nach der angewendeten Menge und der Anfangstemperatur nach 2–6^h eine gleichartige, klare, sirupöse Lösung. Eine Probe derselben, mit Wasser gefällt, gibt ein flockiges Acetat, welches sich beim Erwärmen mit etwa 70%igem Alkohol in diesem auflöst. Die Lösungen erstarren in der Kälte zu einer klaren Gallerte. Diese Acetylierungsstufe entspricht den Sulfosäureestern eines Diacetats und bildet die Vorstufe des eigentlichen Cellulosetriacetats. Läßt man die Reaktion

nunmehr unter stetem Umrühren fortschreiten, so bilden sich zunächst weitere Zwischenprodukte, welche teils in wässerigem Aceton, teils in verdünnter Essigsäure, teils auch in reinem Aceton löslich sind, aber durchweg beim Verdunsten der Lösung brüchige Folien ergeben. Erst nach einigen Stunden hat sich das Cellulosetriacetat gebildet, welches nach dem Trocknen in Chloroform löslich ist.

Je nach der angewendeten Menge des Katalysators und des Acetylierungsgemisches, dem Reinheitsgrad und auch der Faserlänge der Baumwolle, der Gleichmäßigkeit der Durchdringung der letzteren durch das Säuregemisch, der Regulierung der Temperatur und ähnlichen Faktoren sind die erhaltenen Acetate, welche meistens Gemische von Triacetaten und Diacetaten sind, in bezug auf ihre Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnisse verschieden. Dies zeigt sich insbesondere in ihrem Verhalten gegen ihr typisches Lösungsmittel, das Chloroform, insofern sich nur die wenigsten primären Acetate in reinem Chloroform auflösen, die meisten jedoch in technischem, einige Prozent Alkohol enthaltendem Chloroform löslich sind, während andere einen höheren Alkoholgehalt des Chloroforms, zum Teil sogar wasserhaltigen Alkohol zur Lösung erfordern.

Abscheidung der Acetylcellulose. Die Fällung der Acetylcelluloselösungen mit Wasser besitzt einerseits den Vorteil, eine weitere Einwirkung des Essigsäureanhydrids und der Kontaktsubstanzen, insbesondere der Schwefelsäure, aufzuheben, andererseits jedoch den Nachteil, daß der Überschuß an Anhydrid und der zur Verdünnung notwendige Eisessig in Form sehr verdünnter Essigsäure, also stark entwertet, wiedergewonnen wird.

Es ist deshalb schon frühzeitig versucht worden, an Stelle des Wassers andere Fällungsmittel anzuwenden; so wurde schon 1902 im *A. P.* 708 457 von Boesch eine Fällung in Kohlenwasserstoffen wie Benzol, Naphtha, Petroleum vorgeschlagen. Das gleiche Verfahren wurde dann nochmals 1912 (*F. P.* 450 886) von der Société Debauge sowie zum dritten Male durch Dreyfus (*F. Zus. P.* 15894 [1912]) zum Patent angemeldet. Debauge schlägt allerdings auch substituierte Kohlenwasserstoffe, speziell Tetrachlorkohlenstoff als Fällungsmittel vor, doch ist auch auf die Verwendung dieses Produktes bereits 1905 von Lederer das *D. R. P.* 185 151 genommen worden. Nach dem Patente 242 289 [1910] der Internationalen Celluloseester-Gesellschaft wird die Ausfällung durch Äthyläther bewirkt, wodurch ein besonders stabiles Produkt erhalten werden soll, eine Angabe, die allerdings wenig plausibel erscheint.

Den gleichen Zweck, nämlich die Aufhebung der Säurewirkung und hierdurch Vermeidung des Eintretens von Brüchigkeit, suchen *Knoll* in den *D. R. P.* 196 730 [1906], 201 910 [1907], 255 704 und 274 260 [1911] sowie Lederer im *E. P.* 26502 [1906] durch Zusatz von Basen und basischen Salzen zu den Lösungen der Acetate vor ihrer Verarbeitung zu erreichen. Eine möglichst vollkommene Neutralisierung auf diesem Wege will die Internationale Celluloseester-Gesellschaft durch vorherige Verdünnung der Primärlösungen mit Nichtlösungsmitteln und darauffolgende Eintragung salzbildender Basen herbeiführen (*D. R. P.* 260 984 [1912]).

Ein sehr wesentliches Moment in der Fabrikation der Celluloseacetate liegt naturgemäß in der Wiedergewinnung der abfallenden Essigsäure. Es ist bis jetzt noch nicht möglich gewesen, technisch ein Verfahren aufzufinden, bei welchem nicht mindestens die 3—4fache Menge Essigsäure für die Ausführung der Acetylierung, d. h. für die Lösung des sich bei der Reaktion bildenden Acetats, angewendet werden müßte. Dazu kommt naturgemäß die bei der Reaktion aus dem Essigsäureanhydrid und bei der Ausfällung durch Wasser aus dem Essiganhydridüberschuß gebildete Essigsäure. Es muß also durchschnittlich das Fünffache der angewendeten Baumwolle an Essigsäure wiedergewonnen werden. Hiefür sind verschiedene Verfahren vorgeschlagen worden, die auf der Extraktion der Essigsäure aus der wässerigen Lösung mit einem geeigneten Lösungsmittel beruhen (*D. R. P.* 28 064 von Th. Göring) und besonders das wichtige Verfahren von Suida (*D. R. P.* 422 073). (Vgl. darüber Essigsäure.) Im wesentlichen dürfte aber so gearbeitet werden, daß die Rohlösung unter starkem Umrühren allmählich mit Wasser bis zu einem Punkte verdünnt wird, an welchem eine Ausscheidung der Acetylcellulose beginnt. Diese verdünnte Lösung wird in Wasser eingespritzt, wobei die Acetylcellulose je nach der Eintragungsart in Form von Röhren, Walzen, Brocken oder Pulver ausfällt. Hierauf wird zentrifugiert, um das Acetat möglichst von der Essigsäuremutterlauge zu befreien. Letztere wird mit Kalk abgesätiigt, vom Gips filtriert, in Vakuumverdampfern oder in Kletterverdampfern (s. Abdampfen) konzentriert und die *konz.*

Calciumacetatlauge dann auf beheizten Trommeln zur Trockne verdampft. Aus dem so erhaltenen essigsauren Kalk wird die Essigsäure in üblicher Weise (s. Essigsäure) wiedergewonnen. Das Celluloseacetat wird zerkleinert, so lange gewaschen, bis der Gehalt an Schwefelsäure auf höchstens 0,1% gesunken ist, und dann bei normaler Temperatur oder in der Wärme bei etwa 40° getrocknet.

Ein Fortschritt in der Isolierung der Acetylcellulose dürfte das Verfahren der VEREINIGTEN GLANZSTOFF-FABRIKEN, Elberfeld, bedeuten (*E. P.* 235 727 [1924]), welche der Primärlösung eine *konz.* Natriumacetatlösung hinzufügen, wodurch die erstere zu einer gelatinösen Masse erstarrt, aus der sich der größte Teil der Essigsäure durch Auspressung entfernen läßt.

Naturgemäß ist man auch bestrebt gewesen, die Acetylierung ohne Auflösung der Cellulose durchzuführen, also in der gleichen Weise zu verfahren, wie dies bei der Nitrierung üblich ist. Der erste, welcher in einem indifferenten Lösungsmittel, z. B. Tetrachlorkohlenstoff, acetylierte, um die Auflösung des gebildeten Acetates zu verhindern, war LEDERER (*D. R. P.* 200 916 [1905]); ihm folgte MORK (*A. P.* 854 379 [1907]) unter Verwendung von Benzol als nichtlösendes Medium. Während diese Verfahren auf der Verwendung von Hydrocellulose beruhten, acetylierte die *BASF* nach dem *D. R. P.* 184 201 [1904] auch Cellulose und mercerisierte Cellulose in feuchter Form mit einem Wassergehalt von etwa 30% in indifferenten Lösungsmitteln, wie Benzol. An Stelle der Schwefelsäure benutzten salzartige Kondensationsmittel, insbesondere Chlorzink bei Gegenwart ungenügender Mengen von Essigsäureanhydrid CROSS und BRIGGS (*D. R. P.* 224 330 [1907]), während die USINES DU RHÔNE Essigsäureanhydrid in Dampfform auf mit Säure vorbehandelte Cellulose einwirken ließen (*D. P. R.* 258 879 [1910]).

Ein wesentlich besseres Lösungsmittel als Chloroform für die primären Acetylcellulosen ist Acetylentetrachlorid (Tetrachloräthan) (LEDERER, *D. R. P.* 175 379 [1904]). Ferner lösen sich die Triacetate in Eisessig, Ameisensäure, Nitrobenzol, Nitromethan, Pyridin und andern hochsiedenden Lösungsmitteln, wie Dichlorhydrin, Epichlorhydrin, Anilin, Phenol u. s. w. Später wurde festgestellt, daß sich die Triacetate auch in Mischungen von Trichloräthylen und Phenol und in Gemischen von Alkohol mit Äthylidenchlorid, Äthylenchlorid, Trichloräthylen, Methylenchlorid beim Erhitzen auflösen (DREYFUS, *E. P.* 20975 [1911]).

In fast allen übrigen Lösungsmitteln, insbesondere auch in reinem Aceton, sind die Triacetate im trocknen Zustande vollkommen unlöslich, während in frisch gefälltem Zustande eine geringe Acetonlöslichkeit insbesondere dann vorliegt, wenn die Acetylierung keine vollkommene ist (unechte Acetonlöslichkeit nach OST). Die Lösungen in Chloroform, Acetylentetrachlorid u. s. w. vertragen einen geringen Zusatz von Alkohol, werden durch ihn sogar verbessert, durch einen höheren Zusatz jedoch vollkommen ausgefällt. Diese Verhältnisse ändern sich einerseits durch Hydrolyse, durch welche insbesondere die Acetonlöslichkeit steigt, andererseits durch die Acetolyse, durch welche unter Zunahme der Alkohollöslichkeit bis zur Löslichkeit in verdünntem Alkohol und schließlich in Wasser der Abbau bis zu den bereits dem Gebiete des Zuckers angehörigen Endprodukten der Acetylierung, dem Octoacetat der Cellobiose und Pentaacetat der Dextrose, fortschreitet. Intermediär entsteht hierbei anscheinend Hexaacetylbiosan durch Polymerisation von 2 *Mol.* Acetylcellulose infolge der Einwirkung der Mineralsäure.

Trotzdem im Acetylentetrachlorid ein vorzügliches Lösungsmittel des Triacetates vorlag, aus welchem es K. HESS sogar gelungen ist, das Acetat in lanzettförmigen Krystallen zu erhalten, und trotzdem dessen *Kp* mit 147° außerordentlich günstig liegt (das wertvollste Lösungsmittel der Nitrocellulose, das Amylacetat, siedet bei 148°), trotzdem ferner die mit ihm hergestellten Acetollacke der INTERNATIONALEN CELLULOSEESTER-GESELLSCHAFT Acetatschichten von hervorragender Glätte und Festigkeit erzeugten, gelang es nicht, diesem Lösungsmittel Bedeutung zu ver-

schaffen, da es infolge seines starken Geruches und seiner Neigung zur Abspaltung von Salzsäure, vor allem aber wegen seiner starken Giftigkeit, welcher im Kriege bei Versuchen zu seiner Verwendung für Flugzeuglacke mehrere Menschenleben zum Opfer fielen, sich als praktisch unbrauchbar erwies. Infolge ihrer Ätzwirkung, ihrer Giftigkeit und ihres meist zu hohen *Kp* bewährten sich auch die übrigen Lösungsmittel des Triacetates nicht. Deshalb wurden die Versuche zu seiner technischen Verwendung allmählich vollkommen eingestellt, so daß es heute fabrikatorisch überhaupt nicht mehr hergestellt wird, sondern nur noch das Zwischenprodukt für die Gewinnung des technisch wertvollen Cellulosehydroacetates bildet.

Acetonlösliche Acetylcellulose, sekundäre Acetylcellulose, Cellulosehydroacetat.

Die wegen ihrer typischen Leichtlöslichkeit in reinem Aceton und der Bildung klarer, fester und nichtbrüchiger Schichten beim Verdunsten dieser Acetonlösungen allgemein als acetonlösliche Acetylcellulose bezeichnete sekundäre Acetylcellulose entsteht aus dem primären Cellulosetriacetat durch Hydrolysierung, also prinzipiell durch die Einwirkung von Wasser bzw. von verdünnten Mineralsäuren, so daß sie auch als Cellulosehydroacetat oder Hydroacetylcellulose bezeichnet wird. Allerdings handelt es sich ganz zweifellos nicht um einen einfachen Hydratationsvorgang, und noch weniger ist die Acetonlöslichkeit auf eine gleichzeitige hydrolytische Spaltung und Verseifung zurückzuführen. Einerseits sind manche Celluloseacetate, deren Essigsäuregehalt noch fast vollständig demjenigen des Triacetates entspricht, sehr gut acetonlöslich, während andererseits die Löslichkeit beim Abbau nach dem Diacetat zu stark abnimmt, so daß das Diacetat selbst vollkommen acetonunlöslich ist. Da bei den meisten sekundären Acetaten die Essigsäurewerte zwischen denjenigen des Di- und Triacetates liegen, im übrigen aber durchaus ungenau und stark schwankend sind, ist es wohl anzunehmen, daß Hydrolyse und Verseifung nur zum Teil die Entstehung der Acetonlöslichkeit bedingen und daß gleichzeitig eine Veränderung der Teilchengröße eintritt, so daß die verschiedenen Löslichkeitsunterschiede durch einen größeren oder geringeren Dispersionsgrad bedingt sind.

Knövenagel nimmt an, daß die Umwandlung auf Isomerie, also auf Umlagerungen innerhalb des Celluloseacetatmoleküls beruhe. Es kann daneben aber auch eine andere Wirkung der hydrolysierenden Mittel in Frage kommen, nämlich der acetolytische Abbau nach Skraup. Hierauf läßt auch die Beobachtung von Eichengrün schließen, daß Cellulosetriacetat sich in Salpetersäure in der Kälte auflöst und hierbei in acetonlösliche Acetylcellulose übergeht, daß jedoch, wenn diese Stufe nicht sofort isoliert wird, in kurzer Zeit Abbau bis zu vollkommen wasserlöslichen Spaltungsprodukten eintritt.

Die erste technisch brauchbare, d. h. vollkommen stabile und selbst nach Jahren nicht brüchig werdende acetonlösliche Acetylcellulose wurde von Eichengrün, Becker und Guntrum (*D. P. a.* F 20963 IV 120, 29. November 1905) durch Einwirkung verdünnter Mineralsäuren und nach *D. P. a.* F 20963 IV 120 auch durch Einwirkung organischer Säuren zum ersten Male hergestellt (Cellit *Bayer*). Nach diesem Verfahren wurde das ausgefällte Triacetat mit verdünnten Säuren (Salzsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure oder auch Weinsäure, Citronensäure, Chloressigsäure) übergossen und unter Umrühren stehen gelassen. Hierbei wurde ohne Änderung der Struktur und ohne Abspaltung nachweisbarer Mengen von Essigsäure das acetonlösliche Produkt erzielt. Bei Anwendung *konz.* Salpetersäure löste sich das Triacetat vollkommen auf, und es konnte nach wenigen Minuten aus dieser Lösung schon das acetonlösliche Acetat ausgefällt werden. Bei längerer Einwirkung entstanden andere acetonlösliche Produkte, die sich teils durch ihre Viscosität, die mit steigender Einwirkungsdauer abnahm, teils dadurch unterschieden, daß sich auch die Löslichkeit in reinem Aceton zugunsten einer Löslichkeit im wasserhaltigen Aceton

verminderte. Aus der Tatsache, daß aus dem gleichen Ausgangsprodukt und bei gleicher Säurekonzentration acetonlösliche Acetylcellulosen von ganz verschiedenem Charakter erzeugt werden konnten, erklärt sich ohne weiteres, daß die später in den Handel gelangten, nach den verschiedenen Methoden hergestellten acetonlöslichen Acetate sich in Eigenschaften und Löslichkeit, zum Teil sogar in ihrem äußerlichen Ansehen, vor allem aber in ihrer Viscosität, wesentlich voneinander unterscheiden.

Fast zu gleicher Zeit wie das obige Verfahren wurde von MILES am 30. September 1905 ein *D. R. P.* angemeldet, nach welchem in analoger Weise die Hydrolysierung durch Zusatz von Wasser zur primären Rohlösung bewirkt wurde, so daß also verdünnte Schwefelsäure entstand, die in gleicher Weise, wie oben beschrieben, auf das nicht isolierte, in der Lösung enthaltene Triacetat einwirkte. Da der Patentanspruch von MILES weitgehend war, nämlich sich allgemein auf hydrolytisch wirkende Mittel bezog, wurden die obengenannten Verfahren unter dieses Patent 252 706 einbezogen, welches erst nach 7 Jahren, am 26. Oktober 1912, infolge des schwebenden Patentstreites erteilt und auf *Bayer* übertragen wurde. Nach dem MILES-Patente werden je nach Menge des zugesetzten Wassers die verschiedenartigsten Acetatstufen erzielt, nicht aber die technisch wertvollste Cellitform, von der sich das MILES-Produkt durch seine Löslichkeit in Acetylentetrachlorid unterscheidet, in welchem Cellit vollkommen unlöslich ist.

Die Tatsache, daß nach dem Verfahren von MILES (*A. P.* 838 340/04) eine andere acetonlösliche Acetylcellulose entsteht, welche in ihren Löslichkeitsverhältnissen zwischen der primären Acetylcellulose und der sekundären acetonlöslichen Acetylcellulose von EICHENGRÜN, BECKER und GUNTRUM (Cellit *Bayer*) steht, läßt sich unschwer daraus erklären, daß MILES bei hoher Temperatur acetylierte, bei welcher erhebliche Mengen von Schwefelsäure in das Cellulosemolekül eintreten, die bei der späteren Hydrolysierung durch Wasser oder verdünnte Säuren erst wieder abgespalten werden. Dieser Prozeß wie überhaupt die Verseifung, d. h. die Bildung acetonlöslicher Stufen, verläuft je nach der Art der angewendeten Säure, nach der Menge des in den verdünnten Säuren enthaltenen oder dem Acetylierungsgemisch zugefügten Wassers, sowie der Einwirkungsdauer durchaus verschieden. Es können somit aus der gleichen Baumwolle und dem gleichen Acetylierungsgemisch Acetate von durchaus verschiedenartigen Eigenschaften entstehen.

Das erste auf dem Weltmarkt erschienene, fabrikatorisch dargestellte acetonlösliche Celluloseacetat, der Cellit (*Bayer*), bildet diejenige Acetylierungs- und Hydrolysierungsstufe, welche alle physikalischen und chemischen Eigenschaften besaß, die eine technische Verwendung ermöglichten und auch tatsächlich herbeigeführt haben. Ihre typischen Löslichkeitseigenschaften sind: Löslichkeit in reinem Aceton in der Kälte und in einer Mischung von Alkohol und Benzol bei 50° Wärme und ihre Unlöslichkeit in Acethylentetrachlorid in der Kälte. Erst nach vielen Jahren, nachdem Cellit (*Bayer*) bereits technische Bedeutung erlangt hatte, gelang es auch, das MILES-Verfahren so auszuarbeiten, daß nach ihm ebenfalls eine dem Cellit (*Bayer*) analoge Acetylierungsstufe im großen erzeugt werden konnte. Infolgedessen gebührt zwar MILES auf Grund des Anmeldungsdatums seines Patentes die Priorität einer acetonlöslichen Acetylcellulose, während Cellit (*Bayer*) zweifellos die acetonlösliche Acetylcellulose ist, welche die Grundlage der modernen Celluloseacetatindustrie geworden und welche fast ein Jahrzehnt lang die einzige Acetylcellulose auf dem Markt war.

Die Herstellung der acetonlöslichen Acetylcellulosen unterscheidet sich im Prinzip nicht von derjenigen der primären Acetylcellulose, wie sie auf S. 123 beschrieben ist. Das durch direkte Acetylierung gebildete Triacetat wird durch die Einwirkung verdünnter Säuren in acetonlösliche Stufen übergeführt, wobei es entweder nach dem Verfahren von EICHENGRÜN aus dem Acetylierungsgemisch abgeschieden und dann mit verdünnten Mineralsäuren oder organischen

Säuren behandelt oder aber nach dem Verfahren von MILES ohne vorherige Isolierung durch Zufügung von Wasser zu der Acetylierungslösung hydrolysiert wird. Auch hierbei wird die Hydrolysierung tatsächlich durch verdünnte Mineralsäure bewirkt, insofern als durch den Zusatz von Wasser verdünnte Schwefelsäure gebildet wird, welche die Umwandlung des primären in das sekundäre Acetat bewirkt.

Die Arbeitsweise geht aus den Beispielen der betreffenden Patente hervor, nämlich:

1. Nach dem *F. P.* 371 447 werden 100 Tl. Cellulosetriacetat in eine Mischung von 250 Tl. Salpetersäure von 40° *Bé*, die mit 1250 Tl. Wasser verdünnt wurden, eingetragen. Man läßt bei gewöhnlicher Temperatur unter zeitweiligem Umrühren stehen und kontrolliert von Zeit zu Zeit die fortschreitende Reaktion bis zum Eintritt vollkommener Löslichkeit des getrockneten Produktes in wasserfreiem Aceton. Ist dieser Punkt erreicht, so filtriert man das Acetat, welches äußerlich keine Veränderung erlitten hat, ab, wäscht mit Wasser bis zum Verschwinden der Saurereaktion nach und trocknet bei etwa 40°. Die Salpetersäure läßt sich durch andere Säuren, beispielsweise durch Salzsäure von 25° *Bé*, die mit der 5fachen Menge Wasser verdünnt ist, oder durch eine 10%ige Oxalsäurelösung ersetzen. Das trockene Acetat ist in Aceton leicht löslich, in Acetylentetrachlorid und Chloroform unlöslich.

2. Nach dem *A. P.* 838 350 werden 100 *g* Cellulose mit 240 *g* Essigsäureanhydrid, 400 *g* Eisessig und 10–20 *g konz.* Schwefelsäure acetyliert, wobei die Temperatur auf etwa 70° steigt. Nach Bildung einer Mischung von Tetraacetat und Triacetat (?) wird die Hydrolysierungslösung zugegeben. Diese besteht aus einer Mischung von Eisessig, Wasser und Schwefelsäure in folgendem Verhältnis: 90 Tl. Wasser, 10 Tl. Schwefelsäure und 100 Tl. Eisessig. Von dieser Mischung werden 45 Tl. der Primärlösung zugesetzt und in Mischung auf 50° während mehrerer Stunden erhitzt. Darauf wird mit Wasser gefällt und das Produkt in Form eines feinen Pulvers erhalten, welches in Aceton und Acetylentetrachlorid (?) löslich ist und mit Chloroform plastisch wird.

Nachdem diese acetonlösliche Acetylierungsstufe in ihren Eigenschaften genau bekannt war, wurde sie auch auf anderem Wege als durch die Einwirkung von Säuren gewonnen.

Bayer (*F. P.* 417 274) bewirkte die Hydrolysierung mit Bisulfaten organischer Basen, L'OYONNITHE benutzte die Bisulfate anorganischer Basen (*F. P.* 427 265 [1911]), *Knoll* erhielt eine ganz Reihe Patente (*D. R. P.* 297 504, 303 530, 305 348 u. s. w.) auf die Verwendung von Bisulfaten, neutralen Sulfaten, Nitraten, Chloriden schwacher Basen. Bei dem letztgenannten Patent wurde die Hydrolysierung lediglich durch die Einwirkung von 94%iger Essigsäure bei 100° und nach dem Patent 306 131 [1912] durch Erhitzung mit Eisessig und Alkohol oder Glycerin herbeigeführt. Gleichfalls bei höherer Temperatur arbeitet der VEREIN FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE, Frankfurt a. M., nach dem *D. R. P.* 335 359 und 339 824 [1913], indem er die primäre Reaktionsmasse mit einem indifferenten Lösungsmittel, wie Acetylentetrachlorid und Wasser, oder mit verdünnter Essigsäure erhitzte. *Schering* und LOOSE (*E. P.* 27227) arbeiten ebenfalls in der Wärme, wenden jedoch Basen, wie beispielsweise Anilin, als Katalysator an.

Andere Firmen bleiben bei der Hydrolysierung mit Schwefelsäure, wobei *Heyden* nach dem *F. P.* 438 649 eine Acetylcellulose von niedrigerem Essigsäuregehalt, als einer Triacetylcellulose entsprechen würde, mit verdünnter Schwefelsäure hydrolysiert, während KOETSCHET und THEUMANN (*E. P.* 35071 [1915]) durch Acetylierung bei Gegenwart von Trioxymethylen die Reaktion günstig beeinflussen wollen. Die zahlreichen Patente von DREYFUS (*F. P.* 432 046 [1912] und das *Zus. P.* 16494) zeigen keinen wesentlichen Unterschied von den obengenannten Verfahren, welche auf der Wirkung verdünnter Mineralsäuren beruhen, ebensowenig wie das *F. P.* 428 554 von DANZER.

Eigenschaften der acetonlöslichen Acetylcellulose. Die Cellulosehydroacetate unterscheiden sich von den Triacetaten äußerlich dadurch, daß die letzteren ziemlich harte Flocken oder Krumen darstellen, welche in Färbung und Härte an Hornspäne erinnern, während die acetonlöslichen Acetylcellulosen weiße bröcklige Massen bilden, welche sehr voluminös sind und leicht zu einem Pulver zerfallen. Sie sind nur sehr schwer zu entflammen, entzünden sich auch bei höherer Temperatur nicht, verändern sich bis 190° kaum und zersetzen sich erst, je nach Reinheitsgrad, zwischen 200 und 250°. Eine Braunfärbung vor dem Zersetzungspunkt deutet auf die Anwesenheit von Schwefelsäure oder Sulfoacetaten hin. Sie sind unlöslich in Wasser, in allen Ölen und Fetten sowie in Benzin, Benzol, Alkohol, Äther, Amylacetat und werden infolgedessen von diesen und vielen andern Agenzien nicht angegriffen, ebensowenig von verdünnten Säuren und Alkalien, während sie von letzteren bei höherer Konzentration, insbesondere in der Wärme, verseift werden.

In Hinsicht auf die Widerstandsfähigkeit gegen Wasser, Säuren und Alkalien stehen die acetonlöslichen Acetylcellulosen hinter den Triacetaten weit zurück.

Die Bestimmung der Acetylgruppen nach den üblichen Methoden durch Verseifung mit Alkali ist recht schwierig infolge der Bildung flüchtiger Säuren durch die Einwirkung des Alkalis auf die Cellulose. Aus diesem Umstande dürften sich die früheren irrtümlichen Angaben über die Bildung von Cellulosetetraacetaten bei der Acetylierung erklären. Zweckmäßiger hat sich die von SCHRANZ ausgearbeitete Methode der Verseifung mit Schwefelsäure erwiesen, welche, im Verhältnis von 1 : 1

mit Wasser verdünnt, das Acetat farblos auflöst und es bei längerem Stehen vollkommen verseift. Die mit Wasser verdünnte Lösung wird dann im Dampfstrom abdestilliert und im Destillate die Säure bestimmt (vgl. OST, *Ztschr. angew. Chem.* **19**, 995 [1906]).

Cellulosetriacetate und Cellulosehydroacetate unterscheiden sich in bezug auf ihren Essigsäuregehalt nicht merklich voneinander, umsoweniger, als die Acetylbestimmungen bei den einzelnen Sorten der Celluloseacetate, ja selbst bei den einzelnen Fabrikationspartien so bedeutende Unterschiede ergeben, daß auf eine bestimmte Formel nicht geschlossen werden kann. Theoretisch würde das Triacetat von der Formel $C_6H_7O_5(C_2H_3O)_3$ einen Essigsäuregehalt von 62,5% erfordern, gegen 48,8% für Diacetat und 72,7% für Tetraacetat. Für die Acetate der Hydrocellulose von der Formel $(C_6H_{10}O_5)_6 \cdot H_2O$ würden sich die entsprechenden Werte bei Diacetat auf 48,2%, Triacetat 61,8%, Tetraacetat 72,0% stellen. Tatsächlich werden bei den Essigsäurebestimmungen stets Zahlen erhalten, welche von den theoretischen wesentlich verschieden sind, u. zw. meistens um mehrere Prozente niedriger liegen, als die Theorie für ein Triacetat erfordert.

Der Essigsäuregehalt wird von OST mit 57,1 – 61,9% beim primären Acetat und mit 50 – 57,6% beim sekundären Acetat angegeben. Tatsächlich liegt das Optimum für eine gute Acetonlöslichkeit und gleichzeitig günstige mechanische Eigenschaften bei einem Essigsäuregehalt von 54%. Doch kann dieser auf 50% und darunter sinken, also sich dem Gehalt eines Diacetates sehr erheblich nähern und trotzdem dieses Produkt für manche technische Zwecke günstige Eigenschaften besitzen. Die Viscosität der Lösungen der Acetate ist im übrigen von dem Essigsäuregehalt nicht abhängig; man kann hochviscose, normale und niedrigviscose Acetate von dem gleichen Essigsäuregehalt herstellen.

Löslichkeit der acetonlöslichen Acetylcellulose. Während die Triacetate sich überhaupt nur in wenigen Lösungsmitteln lösen und selbst diese wenigen größtenteils praktisch nicht in Frage kommen, steht für die Lösung der acetonlöslichen Acetylcellulose eine sehr große Anzahl von Lösungen zur Verfügung, deren Zahl sich noch fortwährend vermehrt. Die Lösungsmittel müssen eingeteilt werden in: niedrigsiedende flüchtige Lösungsmittel, d. h. solche, welche bei Zimmertemperatur in kurzer Zeit verdunsten; Lösungsmittel von mittlerer Verdunstungsgeschwindigkeit, insbesondere auch Gemische von Lösungsmitteln und Nichtlösungsmitteln; hochsiedende Lösungsmittel, deren *Kp* bei etwa 170 – 210° liegt; Heißlösungsmittel, d. h. solche, welche die Acetate nur in der Wärme lösen.

1. Als niedrigsiedende flüchtige Lösungsmittel kommen insbesondere die Ketone und die Ester von Fettsäuren in Frage, wie Aceton, Methyläthylketon, Ameisensäurealkylester, Essigsäuremethyl- und -äthylester u. s. w. Diese sind alle leicht zugängige, relativ billige, unterhalb 100° siedende Flüssigkeiten, welchen keinerlei schädliche Eigenschaften anhaften, während andere, wie beispielsweise Eisessig und Ameisensäure, technisch nicht gebraucht werden können.

2. Als höhersiedende und infolgedessen langsamer trocknende Lösungsmittel verwendet man hauptsächlich Diacetonalkohol (DOERFFLINGER, *D. R. P.* 246 967 [1910]), Glykolsäure- und Milchsäureäther (Solactol) sowie neuerdings die Ester der Glykol- und Acetylglykolsäure, Äthylidenacetat, Äthylenchlorhydrin, Glykolmethyläther und sein Acetylderivat, Diäthylcarbonat u. s. w. Eine sehr große Anzahl anderer Lösungsmittel, welche zwischen 110 und 170° sieden, kommen hauptsächlich des Geruches wegen nicht in Frage, wie beispielsweise Furfurol, Anon (Cyclohexanon), Adronolacetat (Hexalinacetat = Cyclohexanolacetat), Acetessigester, Pyridin, Chloressigester u. s. w.

Von besonderer Bedeutung sind solche Lösungsmittelgemische, welche nur in Mischung miteinander lösende Eigenschaften besitzen und durch die Möglichkeit der Änderungen ihrer quantitativen und qualitativen Zusammensetzung eine weitgehende Beeinflussung ihres Verhaltens, insbesondere ihrer Viscosität und ihrer Trocknungsgeschwindigkeit, gestatten. Hierher gehören vor allem die unter dem Namen Cellonlösungsmittel bekannten Gemische (EICHENGRÜN, *D. R. P.* 254 784 und 295 764 [1909]), welche aus den Nichtlösungsmitteln (Alkohol und Kohlenwasserstoffen) einerseits und einem Lösungsmittel andererseits bestehen, insbesondere Lösungsgemische vom Typus Alkohol-Benzol-Aceton. Diese Gemische von Nichtlösungsmitteln und Lösungsmitteln haben in erster Linie sich für die Herstellung von Flugzeug-Spannlacken wertvoll erwiesen.

Das gleiche Verfahren bzw. Ausführungsformen desselben wurden von verschiedener Seite nochmals zum Patent anzumelden gesucht, so durch REESER (*F. P.* 411 126 [1909]), welcher die Mischung Alkohol-Benzol, durch DREYFUS (*F. Zus. P.* 15719 [1912]), der die Mischung von Alkohol und

chlorierten Kohlenwasserstoffen, durch LINDSAY (*A. P.* 1 027 616 und 1 041 112 [1912]), welcher Äthylenchlorid und Pentachloräthan in Mischung mit Alkohol anwendet. Letzteres Verfahren haben sich auch EASTMANN-KODAK (*F. P.* 408 396 [1909]) sowie *Bayer* (*F. P.* 417 250 [1910]) schützen lassen.

Das durch *F. P.* 412 797 [1909] bereits geschützte Verfahren der gleichzeitigen Verwendung von Nichtlösungsmittelgemischen und von Lösungsmitteln hat die Firma LEDUC, HEITZ & CO. nochmals zum Gegenstand eines Patents (*F. P.* 429 788 [1910]) zu machen gesucht. Eine Mischung von Methylchloracetat mit Alkoholen wurde neuerdings von MORK (*A. P.* 103 782 [1912]) empfohlen.

3. Vollkommen unbrennbare Acetatlösungen, welche sich ganz besonders für die Lackierung von Flugzeugtragflächen eignen, sind neuerdings von EICHENGRÜN (*E. P.* 243 031 [1925]) mit Hilfe von Methylenchlorid hergestellt worden. Diese Verbindung löst die acetonlösliche Acetylcellulose nicht in der Kälte, wird aber durch Zusatz von 10—30% eines Alkohols in ein stark wirkendes Lösungsmittel übergeführt. Das gleiche Lösungsmittelgemisch benutzt EICHENGRÜN (*E. P.* 243 350 [1925]) auch für die Herstellung der Acetatseide, da es infolge seines niedrigen *Kp*, seiner hohen Dampftension und seiner leichten Wiedergewinnbarkeit sich ganz besonders für diese Fabrikation eignet.

Sehr zahlreich sind die hochsiedenden Lösungsmittel, welche ein gutes Lösungsvermögen für die Cellulosehydroacetate besitzen, jedoch nur in geringer Menge und nur in Mischung mit niedrigsiedenden Lösungsmitteln angewendet werden können, weil ihre Trocknungsgeschwindigkeit zu gering ist. Sie spielen teilweise die Rolle eines Verzögerers, speziell zur Verhinderung der Fleckenbildung durch Wasseraufnahme aus der Atmosphäre oder auch diejenige von Erweichungsmitteln zur Erhöhung der Plastizität der Acetatschichten. Hierher gehören die Ester aromatischer Säuren, Weinsäure- und Citronensäureester, Äther und Ester des Glycerins und insbesondere Halogenderivate desselben, wie Dichlorhydrin, Acetochlorhydrin, Epichlorhydrin u. s. w.

Diese hochsiedenden Flüssigkeiten spielen trotz ihres guten Lösungsvermögens eine nur unbedeutende Rolle in der Technik, da sie teils durch die Lösungsmittel von mittlerem *Kp*, teils durch die Campherersatzmittel in ihrer Wirkung ersetzt werden.

4. Von geringerem Interesse für die Herstellung von Lösungen, aber ausschlaggebend für die Herstellung plastischer Massen sind gewisse, nur in der Wärme lösende Gemische von Alkoholen und Kohlenwasserstoffen, Chlorkohlenwasserstoffen, Acetalen u. s. w. (EICHENGRÜN, *D. R. P.* 245 385 [1909]). Als Typus derselben hat die Mischung Alkohol-Benzol zu gelten, welche die Cellulosehydroacetate in der Kälte auch nicht spurenweise auflöst, sie bei Erwärmung auf etwa 50° aber sofort in Lösung bringt. Hier sei auch auf die Möglichkeit hingewiesen, die Hydroacetate in einer Mischung von 80 Tl. Alkohol und 20 Tl. Wasser in der Wärme zu lösen, während nach KNOEVENAGEL weder reines Wasser noch reiner Alkokol auch nur eine Quellung des Acetats herbeiführen kann. Beim Erkalten der warmen Lösung fallen die Acetate in Form von verfilzten Fäden wieder aus, bei Zusatz von Campherersatzmitteln oder hochsiedenden Lösungsmitteln erstarren sie jedoch zu einheitlichen plastischen Massen (Gelatinierung). Zu erwähnen ist hier ferner, daß sich nach dem *D. R. P.* 256 922 (*Bayer*) die Hydroacetate in *konz.* Lösungen gewisser Salze, wie Chlorzink oder Rhodanammonium, in Wasser oder besser in Alkohol auflösen, ferner nach dem *Zus. P.* 268 627 in einer Lösung von Zinntetrachlorid oder Antimontrichlorid. Interessant ist die Tatsache, daß sie auch von wasserfreiem Ammoniak bzw. wasserfreier schwefliger Säure aufgelöst werden.

Die Lösungen der Hydroacetate können in geringem Umfange auch mit Nichtlösungsmitteln verdünnt werden, u. zw. nicht nur mit den in Mischung miteinander lösend wirkenden Nichtlösungsmitteln (Cellonverfahren), sondern auch mit wirklichen Fällungsmitteln, wie Alkoholen, Estern höherer Alkohole, Kohlenwasserstoffen und sogar Wasser. Ein gewisser Zusatz von Wasser erhöht im allgemeinen die Löslichkeit, bewirkt aber leicht Trübung der Schicht. Im Gegensatz hierzu haben *Bayer* (*D. R. P.* 383 699 [1922] und 406 426) festgestellt, daß Lösungen der Hydro-

acetate in Äthylenchlorhydrin bzw. Monochlorhydrin mit 50% Wasser verdünnt werden können, ohne daß die Eigenschaften der Acetate beeinflußt werden. Umgekehrt führen *Knoll* nach dem *D. R. P.* 273 706 [1911] absichtlich Unlösbarkeit der Acetate herbei, indem sie die Primärlösung unter Vermeidung einer Verseifung durch Wasser mit geeigneten Katalysatoren in Berührung bringen.

Weiterverarbeitung der Acetylcellulosen.

Die Herstellung irgend welcher Produkte aus der primären Acetylcellulose, dem Cellulosetriacetat, kam nach der Auffindung der acetonlöslichen Acetylcellulose wegen der geringen Stabilität und der Brüchigkeit der Triacetatschichten nicht mehr in Frage, so daß — von Spezialfällen abgesehen — nur acetonlösliche Acetylcellulose (Cellulosehydroacetat) zur Verwendung gelangt. Auch diese wird nur in geringem Umfange rein, d. h. ohne Plastifizierungsmittel (Campherersatzmittel) angewendet, ebenso wie ja auch die Nitrocellulose nur für die Herstellung von Kollodium und Zaponlacken allein, d. h. ohne Campher, benutzt wird. Für fast alle Anwendungsgebiete wird Acetylcellulose mit Campherersatzmitteln gemischt bzw. in eine kolloidale Lösung übergeführt. Durch die Art dieser Campherersatzmittel, welche in der Technik meistens als „Zusätze" bezeichnet werden, und durch ihre Mengenverhältnisse werden Acetatschichten von den verschiedenartigsten Eigenschaften erzeugt. Die Härte dieser Schichten, ihre Zähigkeit, Biegsamkeit, Dehnbarkeit, Wasserfestigkeit, Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und Alkalien, gegen Feuchtigkeit und gegen Gase, gegen Fette und Öle, Petroleum, Terpentin, Benzin, kurz alle in der Technik vorkommenden Agenzien, ferner auch die Möglichkeit, die Acetylcellulose mit Füllkörpern, Mineralfarbstoffen, Metallpulvern u. s. w. zu mischen, ihr Isolationsvermögen für Starkstrom und Schwachstrom, ihre Durchlässigkeit gegen ultraviolettes Licht, ihre Schutzwirkung für Farbstoffe, ihre Imprägnierfähigkeit, ihr Haftungsvermögen, ihre Klebefähigkeit, kurz alle ihre Eigenschaften werden durch Wahl, Mischungsverhältnisse und Mengen der „Zusätze" in weitem Maße beeinflußt.

Infolgedessen sind die Campherersatzmittel für die Weiterverarbeitung der Acetylcellulose von viel größerer Bedeutung als die Lösungsmittel. Ihrem Studium ist umsomehr Interesse gewidmet worden, als gerade diejenigen Campherersatzmittel bzw. Erweichungsmittel, welche sich für Nitrocellulose am besten bewährt haben, wie beispielsweise Ricinusöl, Butylphthalat, Diäthyldiphenylharnstoff u. s. w., sich für Acetylcellulose als unbrauchbar erwiesen haben, ebenso wie auch der Campher selbst. Umgekehrt haben sich manche der für Nitrocellulose vorgeschlagenen, für diese aber wenig geeigneten Campherersatzmittel bei Acetylcellulose bewährt. Trotzdem in dem *F. P.* 317 008 [1901] von *Bayer* diese Campherersatzmittel schon generell angegeben sind, wurde eine große Anzahl derselben nochmals zum Gegenstand von Patentanmeldungen gemacht.

Dies gilt insbesondere für die Anwendung des Triphenylphosphats bzw. der analogen Phosphorsäureester der Phenole, die schon im *D. R. P.* 128 120 von ZÜHL & EISEMANN als nicht brennbare Campherersatzmittel für Nitrocellulose empfohlen waren. Trotzdem ist die Verwendung von Triphenylphosphat zur Herstellung plastischer Massen aus Acetylcellulose und Campherersatzmitteln im *E. P.* 66557 [1909] von PARKIN & WILLIAMS, im *E. P.* 6608 [1910] von MERCKENS & MANNISADJIAN, im *E. P.* 10794 [1910] (in Mischung mit Harnstoff), im *E. P.* 10795 [1910] sowie in Mischung mit den bereits im obengenannten *F. P.* 317 008 [1910] genannten Campherersatzmitteln Toluolsulfamid und dem bekannten Campherersatzprodukte Manol im *A. P.* 1 041 113 [1912] und endlich in Mischung mit Campher selbst im *A. P.* 1 041 116 [1912] von LINDSAY nochmals patentiert worden, obschon sie nach dem genannten grundlegenden Patent bereits geschützt war.

LINDSAY erhielt sogar ein *A. P.* auf die Benutzung von Triphenylphosphat zur Herstellung unbrennbarer Acetatfilme, obschon dieses Verfahren schon seit 1907 (Cellit-Film) allgemein in Anwendung und auf Grund des obengenannten *F. P.* 317 008 [1901] von *Bayer* auf die Herstellung celluloidartiger Massen aus Acetylcellulose eine Selbstverständlichkeit war. LINDSAY ist es gelungen, sich auf Grund dieses *A. P.* die ganze amerikanische Filmindustrie in bezug auf die Herstellung unbrennbarer Kinofilme tributpflichtig zu machen. In neuester Zeit erhielt dann PATHÉ CINEMA das *E. P.* 18708 [1925] auf Anwendung einer Mischung von Triphenyl- und Trikresylphosphat zur Herstellung eines unbrennbaren Acetatfilms.

Unbeschadet dieser Patente werden diese Phosphorsäureester ganz allgemein für die Weiterverarbeitung der Acetylcellulose benutzt, weil die letztere zwar an sich nicht oder kaum brennt (die Flamme erlischt von selbst wieder), aber die Acetatschichten, wenn sie organische Camphersatzmittel enthalten oder in Berührung mit Faserstoffen, Papier, Holz oder anderen Materialien stehen, eine gewisse Brennbarkeit besitzen, die etwa derjenigen des Kautschuks gleichkommt. Diese Brennbarkeit wird durch Zusatz der Phosphate erheblich verringert.

Eigentümlicherweise haben sich bisher nur die Arylphosphate zur Verminderung der Brennbarkeit der Acetatschichten bewährt, alle übrigen bisher empfohlenen Produkte besitzen ungenügende Wirkung.

Auch von den vielen in der Literatur angegebenen Weichmachungsmitteln hat nur eine sehr geringe Anzahl praktische Bedeutung erlangt, weil durch die meisten von ihnen die verschiedenen an ein wirkliches Camphersatzmittel zu stellenden Ansprüche nicht gleichzeitig erfüllt wurden. Von einem guten Weichmachungsmittel für Acetylcellulose, welches einigermaßen imstande sein soll die Rolle des Camphers bei der Nitrocellulose zu spielen, müssen verlangt werden gutes Lösungsvermögen, möglichst geringe Brennbarkeit, möglichst geringer Weichheitsgrad (da im allgemeinen harte, plastische, nicht aber weiche „lappige" Acetatschichten benötigt werden), Geruchlosigkeit, Farblosigkeit, Lichtbeständigkeit, Kältebeständigkeit, Wasserfestigkeit, geringe Neigung zum Auskrystallisieren oder zum Ausschwitzen, hoher *Kp* bzw. *Schmelzp.*, Nichtflüchtigkeit und in vielen Fällen auch Geschmacklosigkeit. Da außerdem naturgemäß nur solche Produkte in Frage kommen können, deren Preis eine gewisse Grenze, die etwa in der Höhe des Campherpreises liegt, nicht überschreitet, ist es verständlich, daß aus der ungeheuren Zahl der als Camphersatzmittel für Acetylcellulose empfohlenen chemischen Körper (DREYFUS, *E. P.* 20975 [1911]) sich nur wenige als praktisch brauchbar erwiesen haben, von welchen insbesondere Triacetin, Resorcindiacetat, aromatische Alkohole, Phthalsäureester, Derivate des Phenylharnstoffes, des Toluolsulfamids u. a. genannt seien.

Eine Reihe von Spezialpatenten bezieht sich auf die Benutzung von Camphersatzmitteln von besonders großem Lösungsvermögen für Acetylcellulose, so das *A. P.* WAITE 690211 [1911] auf Milchsäure, die *D. R. P.* 146106 [1912] und 151918 von LEDERER auf Phenole und Phenolderivate, die *D. R. P.* 152131 [1902] und 189703 [1906] von LEDERER sowie das *A. P.* von WALKER auf Chloralhydrat und Chloralalkoholat. Im *A. P.* 1027619 [1910] wird Benzylbenzoat durch LINDSAY, im *A. P.* 962877 [1910] werden halogenierte Fettsäuren von AYLSWORTH empfohlen, obschon sie nur sehr geringes Lösungsvermögen besitzen. Fette und Öle selbst werden ebenfalls als Camphersatzmittel angegeben, obgleich sie hierzu vollkommen unbrauchbar sind, wie beispielsweise Vaselin im *E. P.* 28848 [1910] von SEATON, SNOWDON & JOUNG und Ricinusöl durch WALKER (*A. P.* 774714) und DREYFUS (*F. Zus. P.* 14559 [1911]) und durch MANNISADJIAN (*E. P.* 27201 [1908]). Kondensationsprodukte aus Ketonen und Phenolen werden von BEATTY (*F. P.* 447645 [1912]) und Glycerinäther von Phenolen bzw. Alkoholen von DANZER (*F. P.* 443031 [1912] angegeben, während das altbekannte Camphersatzmittel Manol sowie die Essigsäureglycerinester von der COMPAGNIE FRANÇAISE DE CELLULOID (*F. P.* 427804 und 440955 [1912]) nochmals als Zusatz für Acetylcellulose angemeldet wurden, nachdem schon 1908 MANNISADJIAN ihre Verwendung im *E. P.* 270201 beansprucht hatte.

Auf Grund dieses Verhaltens können gegenwärtig folgende Hauptanwendungsgebiete der acetonlöslichen Acetylcellulose unterschieden werden.

Acetatlacke. 1. Acetatlacke für industrielle Zwecke. Während die Nitrocellulose sich wegen der hohen Viscosität ihrer Lösungen und der Brennbarkeit der Lackschichten nur für Spezialgebiete, insbesondere für den Metallschutz (Zaponlacke) als brauchbar erwiesen hat[1], eignen sich die Acetatlösungen ohne weiteres für eine große Reihe von Anwendungszwecken, da sie leichtstreichbare Lösungen in schnelltrocknenden Lösungsmitteln ergeben, deren Eigenschaften durch die Wahl und die Menge der zugegebenen Weichmachungsmittel und Verzögerer (hochsiedende Lösungsmittel) beliebig und den jeweiligen Ansprüchen gemäß geändert werden können. Acetatlacke werden infolgedessen in steigendem Maße für die verschiedensten industriellen Zwecke, insbesondere für das Wasserdichtmachen von Papieren und Geweben, für die Herstellung von Kunstleder, die Lackierung von Metall, Holzgegenständen, insbesondere von Bleistiften und Federhaltern, für die Herstellung von Dauerwäsche, für farbige Glühlampentauchlacke,

[1] SCHERING, Die Isolierstoffe der Elektrotechnik. S. 326.

für die Auskleidung von Gerätschaften und die Umkleidung von Werkzeugen und Handgriffen, kurz für alle Anwendungsgebiete benutzt, für welche die besonderen Eigenschaften der Acetylcelluloseschichten, ihre schwere Brennbarkeit, ihre Oberflächenhärte, ihre Wasserfestigkeit und vor allem auch ihre Öl- und Fettbeständigkeit und Unangreifbarkeit durch fast alle in der Technik benutzten Agenzien (Petroleum, Terpentin, Schmieröl, Seife, Alkalien, Säuren u. s. w.) eine Rolle spielen. Insbesondere erwies sich auch die Widerstandsfähigkeit der Acetatlacke gegenüber schädlichen Gasen, wie Sauggas, Chlor, schweflige Säure, Ammoniak, für viele Fälle als wertvoll.

2. Acetatisolierlacke. Besonders wichtig erwies sich das hohe Isolationsvermögen der Acetatschichten, so daß die Acetatisolierlacke, sowohl in der Schwachstrom- wie auch in der Starkstromtechnik eine große Bedeutung erlangt und insbesondere im Kriege den Ersatz der Kupferleitungen durch Eisenseile und Zinkdrähte wesentlich erleichtert haben. Die Durchschlagsfestigkeit der Acetatschichten ist sehr hoch und nimmt weder bei Aufbewahrung in feuchten Räumen noch beim Trocknen bei 100° wesentlich ab.

Auch die Dielektrizitätskonstante ist sehr hoch und wurde von CAMPELL auf 4,7 für lufttrockenes und 3,9 für getrocknetes Acetat angegeben. Naturgemäß sind die Werte für die Acetatschichten verschiedener Weichheitsgrade durchaus verschieden, so daß beispielsweise der Isolationswiderstand für weiche Acetatschichten zwischen 1200 und 5000 Megaohm *cm* liegt, während harte Sorten einen Widerstand von 21000 und 26000 Megaohm/*cm* zeigen. Eine besondere Rolle spielen für die Isolation die Cellonlacke, die, wie erwähnt, mit Hilfe von Mischungen von Nichtlösungsmitteln und Lösungsmitteln hergestellt sind, weil diese Lacke im Gegensatz zu den Lösungen in einfachen Lösungsmitteln nicht zu Blasenbildungen neigen. Sie werden für die Herstellung isolierter Kupferdrähte, insbesondere auch umsponnener und fertig isolierter Dynamodrähte für die Spulen- und Ankerwickelungen, für isolierende Schutzanstriche der Ankerköpfe gegen die Einwirkung von Feuchtigkeit und mechanische Verletzung, als isolierende Rostschutzlacke, isolierende Kitte und zur Herstellung von Isolierpapieren und Isolierleinen in großem Umfange benutzt. Schon 1902 wurde in dem *E. P.* 2264 durch die THOMPSON-HOUSTON CO. die Isolierung von Drähten mittels Celluloseacetat vorgeschlagen und die Fabrikation von Acetatdrähten aufgenommen; sie mußte aber (auch in Deutschland bei der *AEG*) wegen der ungenügenden Festigkeit und Brüchigkeit des Cellulosetriacetats wieder aufgegeben werden. während später das günstige Verhalten der acetonlöslichen Acetylcellulose den Acetatisolierlacken schnell Eingang in die Elektrotechnik verschafft hat.

3. Acetat-Flugzeuglacke. Noch wichtiger ist das Gebiet der Flugzeuglacke geworden, nachdem, wie bereits erwähnt, 1910 die Cellonlacke zum ersten Male für diesen Zweck, d. h. für den Schutz der Flugzeugtragflächen gegen Wasser, Öl, Brennstoff, Witterungseinflüsse und Sonnenbestrahlung benutzt worden sind. Infolge der hohen Viscosität der Cellonlacke (EICHENGRÜN, *D. R. P.* 254784 [1909]) konnte auf den Tragflächen mit wenigen Anstrichen eine vollkommen glatte, den Luftwiderstand verringernde Acetatschicht erzeugt werden, die an sich vollkommen unbrennbar war und auch in Verbindung mit dem Gewebe der Tragflächen nur wenig brannte. Sie besaß zudem den Vorteil, die Gewebe stark zu spannen und dadurch zu glätten und die mechanische Festigkeit so zu erhöhen, das man von der Verwendung von Gummistoffen ganz absehen und zur Verwendung von Leinen, Baumwoll- oder Seidengeweben übergehen konnte. Das gleiche Verfahren wurde von der französischen Firma LEDUC, HEITZ & CO. (*E. P.* 229396 [1910]) zum Patent angemeldet, welche später nach dem *F. P.* 446627 [1912] den Acetatüberzug noch durch einen Leinölfirnisüberzug vor den Witterungseinflüssen zu schützen suchte. Dieses Verfahren wurde auch in Deutschland während des Krieges ausgeübt und hierdurch viel Leinöl verschwendet, da die Acetatüberzüge tatsächlich der Witterung erheblich größeren Widerstand leisten als ein harzhaltiger Leinölfirnis. Im Gegenteil, es hat sich durch die genaue Prüfung seitens des englischen Luftfahrtamtes gezeigt, daß durch die Sonnenbelichtung in den Tropen die Gewebe selbst unter der Acetatschicht viel stärker angegriffen werden als diese selbst und bis zu 40% ihrer mechanischen Festigkeit verlieren. Infolgedessen werden die Flugzeuge fast sämtlicher Militärstaaten zum größten Teil mit farbigen Acetatlacken[1] gestrichen,

[1] Es handelt sich bei diesen Lacken ausschließlich um Cellonlacke, da die französischen, englischen, polnischen, amerikanischen, italienischen Luftschiffämter sämtlich die Verwendung von Alkohol-Benzol-Aceton-Gemischen vorschreiben.

u. zw. wird zunächst die Lichteinwirkung durch eine rote Lackschicht aufgehoben und über diese dann ein khakifarbiger Anstrich oder ein Bronzelack aufgetragen.

Acetatseide. Gegenüber der großen Bedeutung der Flugzeuglacke war bisher die Verwendung von Acetatlacken zu Textilzwecken recht unbedeutend. Es sind zwar, insbesondere in Deutschland während und nach dem Kriege, Ballonstoffe, Ersatzstoffe für Wachstuch und Leder und andere wasserdichte Gewebe mit Hilfe von Celluloseacetatlösungen hergestellt worden. Es wurden auch Fäden mit farblosen Lösungen überzogen, z. B. schon 1901 durch WAGNER (*D. R. P.* 158 217) bzw. Asbestfäden durch GOLDSTEIN (*D. R. P.* 219 116), und es wurden nach den Patenten von *Bayer* (224 842 und 227 238 [1909]) Baykofäden zur Herstellung von Gold- und Silbertressen, Litzen und Posamenten fabrikmäßig erzeugt; doch spielten diese Produkte auf dem Textilmarkt nur eine sehr nebensächliche Rolle. Dies trifft auch auf die künstliche Seide aus Acetylcellulose, die Acetatseide, zu, obschon deren Bedeutung schon sehr früh erkannt wurde, insofern schon A. WAGNER in Barmen in dem *D. R. P.* 152 432 im Jahre 1901 Kunstseide aus Acetylcellulose erwähnt und darauf hinweist, daß diese Seide, da sie beim Färben keinen Farbstoff annehme, sich für gemischte, im Stück mehrfarbig gefärbte Gewebe verwerten lasse. Es hat fast ein Vierteljahrhundert gedauert, bis diese Anregung WAGNERS in die Praxis umgesetzt und tatsächlich in großem Maßstabe mehrfarbige Gewebe mit Hilfe von Acetatseide hergestellt, ja sogar 3- und 4farbige Gewebe in einem einzigen Färbebade erzeugt wurden. Diese überaus langsame Entwicklung der Acetatseidenindustrie ist umso erstaunlicher, als sehr bald eine rege Erfindertätigkeit auf diesem Gebiete einsetzte und im Laufe der Jahre eine große Reihe von Verfahren ausgearbeitet wurde, nach welchen die Acetatseide ohne weitere Schwierigkeiten hätte hergestellt werden können. In gewissem Umfange ließ sich auch die Färbung dieser neuen Faser bewerkstelligen, obschon sie naturgemäß infolge ihrer hohen Wasserfestigkeit – die andererseits ihren Hauptvorzug bildete – nach den üblichen Färbemethoden nicht gefärbt werden konnte, beim Färben von Mischgeweben also keinen Farbstoff annahm, sondern weiß blieb.

Darstellung der Acetatseide. Die Versuche zur fabrikationsmäßigen Herstellung von Acetatseide verliefen in 2 Richtungen, insofern einerseits eine Fällung der Lösung erfolgte, analog dem Naßspinnverfahren bei der Viscoseseide, und andererseits die Lösung in Luft versponnen wurde, wie dies bei dem Trockenspinnverfahren der Kollodiumseide üblich war.

Das Naßspinnverfahren wurde teils unter Verwendung von wasserunlöslichen Lösungsmitteln ausgeführt. Man spritzte die Acetatlösung in solche Flüssigkeiten, welche die Acetylcellulose zur Ausscheidung brachten. So z. B. spritzen MORK, LITTLE und WALKER (*A. P.* 792 149 [1902]) Lösungen der Acetatcellulose in Chloroform oder MORK nach *A. P.* 1 107 222 in Acetylentetrachlorid, in Petroleum oder Alkohol, ebenso LEDERER nach *D. R. P.* 175 379. Neuerdings benutzen COUDTAULDS (*E. P.* 224 404/24) tierische oder vegetabilische Öle, insbesondere Leinöl als Fällbad und nach *E. P.* 229 057/24 freie Fettsäuren.

Andererseits wurden Acetatlösungen in wasserlöslichen Lösungsmitteln hergestellt und diese in Wasser oder in wässerige Lösungen von Salzen eingespritzt. So spritzte *Knoll* (*D. R. P.* 274 260 [1912]) in Natriumacetat-, STEVENSON in Glaubersalz-, VIEWEG in Sodalösung. Das Spinnen wurde verschiedentlich dadurch zu erleichtern gesucht, daß den Lösungen schon Fällungsmittel zugesetzt wurden (*Heyden, E. P.* 3973 (1911]) oder hochsiedende Lösungsmittel, wie Pyridin (*Bayer, D. R. P.* 396 702 [1922]), ferner Erweichungsmittel oder Quellungsmittel, von welchen Glycerin, Aldehyde, Phenole, Ölsäure u. s. w. empfohlen werden. Solche Quellungsmittel wurden auch den Fällbädern selbst hinzugefügt, wodurch die *I. G.* (*Schw. P.* 115 676 [1925]) die Spinngeschwindigkeit in einem Chlorcalciumfällbade erheblich erhöhte.

Naturgemäß wurde auch versucht, die Rohlösungen ohne Isolierung des Acetates direkt zu verspinnen, ein Verfahren, welches an sich als das rationellste erscheinen muß. Doch ist dieser Weg dadurch erschwert, daß ein Weiterschreiten der Hydrolyse in der primären Lösung oder vielmehr das Festhalten einer bestimmten Hydratisierungsstufe von günstigen mechanischen Eigenschaften sehr schwierig ist. ZDANOWICH (*Schw. P.* 104529 [1923]) versucht, diesen Fehler durch Verwendung schwachwirkender Kontaktsubstanzen bei der Acetylierung zu beheben.

Trockenspinnverfahren. Während das Naßspinnverfahren Gegenstand vieler Versuche geworden ist, wurde für das Trockenspinnverfahren anfänglich nur ein einziges Patent angemeldet (EICHENGRÜN und *Bayer, E. P.* 28733 [1904]). Nach diesem wird eine etwa 15%ige Acetatlösung in einen geschlossenen Behälter gespritzt, dessen Innenluft so hoch erhitzt wird, daß die aus den Düsen austretenden Fäden sofort erstarren. Nach dieser Methode wurden in der KUNSTFÄDENFABRIK JÜLICH im Jahre 1907 größere Mengen Acetatseide aus acetonlöslicher Acetylcellulose hergestellt. Die Fabrikation dieser Seide wurde jedoch alsbald wieder eingestellt, weil in Verbraucherkreisen für das neue Material, insbesondere wegen seiner schweren Anfärbbarkeit, nicht das geringste Interesse vorhanden war.

Dieser kommerzielle Mißerfolg, durch welchen die Entwicklung der Acetatseidenindustrie um $1^1/_2$ Dezennien verzögert wurde, ist umso bedauerlicher, als das Trockenspinnverfahren technisch einen erheblichen Fortschritt gegenüber dem Naßspinnverfahren bedeutet. Es führt einerseits unmittelbar zu einem fertigen trocknen Faden, der sofort gezwirnt, gehaspelt und verwebt werden kann, andererseits ist die Fabrikation wesentlich einfacher und verläuft viel schneller als diejenige nach dem Naßspinnverfahren, da man mit einer Geschwindigkeit von 10 *m* und darüber in der Sekunde spinnen kann. Ferner können durch das Trockenspinnverfahren sehr niedrige Feinheitsgrade erzielt werden, die zwischen denjenigen der Naturseide bzw. der Kunstseide und denjenigen der Viscoseseide stehen.

Da die Acetatseide trotz ihrer in die Augen fallenden Vorzüge keinen Anklang fand, sind längere Zeit hindurch keine weiteren Versuche zur Ausbildung des Trockenspinnverfahrens angestellt worden. Die *E. P.* 20977 und 20979 [1911] sowie *F. P.* 413787 [1911] von DREYFUS bzw. DREYFUS und SCHNEEBERGER stimmen mit den obengenannten Verfahren prinzipiell vollkommen überein und bedeuten keinen Fortschritt.

Erst 12 Jahre nach den Jülicher Trockenspinnversuchen wurde das *E. P.* 160859 [1919] angemeldet, in welchem BOUFFÉ eine Vorrichtung für das Trockenspinnverfahren beschreibt, nach welcher das Fadenbündel durch ein enges Rohr nach unten fällt und in einem geschlossenen Behälter aufgespult wird, wobei ihm das Lösungsmittel durch einen entgegengeführten heißen Luftstrom entzogen wird.

Dieses Patent bildet den Ausgangspunkt für die moderne Acetatseidenindustrie, da auf das gleiche Prinzip kurz darauf die BRITISH CELANESE MANUFACTURING CO. ihr bahnbrechendes Fabrikationsverfahren aufbaute. Nach dem *E. P.* 165519 [1920] wurde das ebenfalls von oben nach unten gesponnene Bündel zu einem einzigen Faden vereinigt und aus einer seitlichen Öffnung des Spinnrohres herausgeführt, wodurch die Aufspulung wesentlich erleichtert wurde. Vor allem aber war es durch das Arbeiten in geschlossenem Raume möglich, das Lösungsmittel wiederzugewinnen und hierdurch die Kosten des Trockenspinnverfahrens ganz außerordentlich zu verringern. Selbst bei Verwendung hochkonzentrierter Spinnlösungen (DREYFUS wendet nach dem *E. P.* 210108 25—30%ige Acetonlösungen an) betragen die Lösungsmittelkosten weit mehr als die Hälfte des Acetatpreises, so daß durch die fast restlose 99%ige Wiedergewinnung der Lösungsmittel (s. d. S. 129), wie sie zuerst durch die CELANESE CO. durchgeführt wurde, erst eine Konkurrenzfähigkeit der Acetatseide mit den übrigen Kunstseiden herbeigeführt wurde.

Aber weder dieser Gesellschaft noch der RHODIASETA, welche nach dem *D. R. P.* 403 736 [1924] das Verfahren dadurch vereinfachte, daß sie die Einzelfäden selbständig in einen Trichter fallen ließ, an dessen unterer Spitze sich die Austrittsöffnung für die Fäden befindet, welche sich beim Austritte selbständig vereinigen, würde ein besserer Erfolg beschieden gewesen sein als den früheren Bearbeitern des Acetatseidegebietes, wenn es nicht gelungen wäre, die Frage der Färbung dieser neuen Seide zu lösen.

Anfärbung der Acetatseide. Da die Acetatseide infolge ihrer großen Wasserfestigkeit sich in den üblichen Farbbädern nicht anfärben ließ, wurde schon 1905 durch die *Agfa* (*D. R. P.* 193 135) versucht, die Einwirkung der Farbstoffe durch Zusatz von Alkoholen, Aceton, Eisessig zu erhöhen. *Knoll* (*D. R. P.* 198 008 [1907]) verfolgte dasselbe Ziel durch Behandlung der Faser mit organischen Quellmitteln, insbesondere Phenolen oder Aminen. Einen andern Weg beschritt die gleiche Firma (*D. R. P.* 199 559 [1907]), indem sie die Faser selbst mit verdünntem Alkohol oder mit verdünntem Eisessig bzw. nach *D. R. P.* 234 028 [1908] mit starken anorganischen Säuren anätzte. Während nach diesen Verfahren nur eine Quellung der Oberfläche eintrat, wurde nach andern eine Verseifung derselben herbeigeführt.

So wandte MORK (*F. P.* 416 752 [1910]) alkalische Bäder an, durch welche jedoch die Fäden erheblich an Glanz verloren. Die RHODIASETA (*D. R. P.* 385 943 [1921] und 350 921 sowie 386 304) schwächte die verseifende Wirkung durch Zugabe von Neutralsalzen ab, während die *BASF* (*D. R. P.* 389 401 [1922]) schwachwirkende Verseifungsmittel, wie Barythydrat bei Gegenwart von Formaldehyd, benutzte. Die CELANESE wandte nach *E. P.* 158 340 [1919] Rhodanammonium an und nach *E. P.* 195 920 [1921] niedrigprozentige Natronlauge unter Zusatz von Alkalialuminaten. Aber alle diese und ähnliche Vorbereitungsmethoden, welche ja im wesentlichen nichts anderes bezweckten, als durch das genannte Patent der *Agfa* im Jahre 1905 schon erreicht wurde, konnten den Widerstand der Färber gegen diese schon schwer anfärbbare neue Kunstseide umso weniger brechen, als auch für die vorbehandelte Seide nur wenige Farbstoffe sich als brauchbar erwiesen, so daß eine Strangfärberei schwierig, eine Stückfärberei ausgeschlossen war.

Infolgedessen arbeitete in den ersten Jahren die CELANESE-Gesellschaft, welche sich zur Ausnutzung ihrer Acetatfabrikationsanlagen auf eine sehr große Seidenproduktion eingestellt hatte, mit großen Verlusten, bis plötzlich ein völliger Umschwung eintrat, der hauptsächlich durch die Arbeiten RENÉ CLAVELS herbeigeführt wurde, dem es gelang, ein einfaches Färbeverfahren auszuarbeiten, durch welches sich die nichtvorbereitete Seide ohne Schwierigkeiten mit einer großen Anzahl gebräuchlicher Farbstoffe anfärben ließ. Das Auffallendste an diesem grundlegenden Verfahren ist, daß es eigentlich nur eine Ausgestaltung des *D. R. P.* 193 135 der *Agfa* vom Jahre 1905 darstellt. Während die *Agfa* aber die Faser mit organischen Säuren vorbehandelte und dann färbte, setzte CLAVEL (*D. R. P.* 355 533 [1920]) organische Säuren oder saure Salze den stark salzhaltigen Farbstofflösungen direkt zu, u. zw. bei Gegenwart von Schutzkolloiden wie Leim, Gelatine, Seifen u. s. w. Nach diesem Verfahren konnte unter vollkommener Erhaltung der glänzenden Faseroberfläche eine große Anzahl der üblichen Farbstoffe zur direkten Anfärbung der Acetatseide benutzt werden. In späteren Arbeiten, in welchen CLAVEL die Färbung als eine chemische Reaktion gewisser aktiven Gruppen bezeichnete, durch welche der Farbstoff befähigt würde, in eine Verbindung mit dem Acetat einzutreten, wies er nach, daß diese Reaktion nur bei Abwesenheit von Sulfogruppen oder wenigstens bei Überwiegen der aktiven Gruppen über die Sulfogruppen eintrete, wodurch der bisherige Mißerfolg mit wasserlöslichen Farbstoffen, welche meist sulfosaure Salze oder salzsaure Salze von Farbbasen sind, erklärlich wurde.

Nachdem einmal der Weg geöffnet und der Beweis dafür erbracht war, daß sich unter besonderen Bedingungen die Acetatseide nicht schwerer anfärben ließ als andere Kunstseiden, wendete sich das Interesse nicht nur der Färber, sondern vor allem auch der Farbstoffabriken dem neuen Gebiete zu, und es wurde eine große Anzahl neuer Farbstoffe und ganzer Farbstoffklassen auf den Markt gebracht (Azonine, Azanyle, Cilia-Farben, Jonamine, Cellutile), deren Wirkung noch durch Vorpräparationsmittel, wie Azetanol, Celloxan, welche das Färben mit basischen

Farbstoffen erleichtern, erhöht wird. Das Färben der Acetatseide bietet heute nicht mehr die geringsten Schwierigkeiten. Im Gegenteil können durch ihre Verwendung Wirkungen erzielt werden, welche bisher vollkommen unbekannt waren. Durch Mischung verschiedener Fasern, wie Seide, Baumwolle, Wolle, Viscose- und Kollodiumseide u. s. w. können in der Stückfärberei in einem einzigen Farbbade, in welchem mehrere Farbstoffe aufgelöst sind, die die eine Fasersorte anfärben, die andere ungefärbt lassen, vielfarbige Effekte von großer Farbenpracht erzeugt werden.

Eigenschaften der Acetatseide. Da außerdem die Eigenschaften der Acetatseide sich von denen anderer Kunstseiden erheblich unterscheiden, insofern sie Fäden von außerordentlicher Weichheit und Elastizität, von großer Glätte und edlem Glanze bildet, so daß die aus ihr hergestellten Gewebe in Griff, Faltenwurf, Waschbarkeit und Tragechtheit kaum hinter der Naturseide zurückstehen, so hat sich das neue Material in wenigen Jahren derartige Absatz- und Anwendungsgebiete erobert, daß die zahlreichen neuerrichteten Fabriken nicht imstande sind, die Nachfrage zu decken. Dies umsoweniger, als sich durch das eigenartige chemische Verhalten der Acetatseide immer neue Möglichkeiten eröffnen; ist es doch gelungen, durch Anätzung mit schwachen organischen Säuren oder Rhodansalzen eigenartig durchscheinend gemusterte Gewebe, durch Behandlung mit Wasserdampf bzw. einfaches Kochen Verwollung und Mattierung, durch Aufdrucken und Dämpfen Damasteffekte, durch Einwirkung von Metallverbindungen in Gegenwart von Phenolen eigenartige Metalleffekte zu erzielen.

Abgesehen von diesen neuartigen Verarbeitungsmöglichkeiten der Acetatseidengewebe, zu denen sich beispielsweise die Erzeugung von Kreppgeweben nach DREYFUS (*F. P.* 569 169 [1923]) oder die Erzeugung wasserfester, d. h. beim Waschen nicht verschwindender Moiré-Effekte oder sonstiger Muster durch Heißprägung gesellen, zeigt die Acetatseide selbst erhebliche Vorzüge vor den übrigen Kunstseiden. Sie kann mit wesentlich größerer Schnelligkeit und vor allem in einem wesentlich größeren Feinheitsgrade hergestellt werden, der demjenigen der Naturseide von etwa 1,25 und demjenigen der Kupferseide von 1,5 Den wesentlich näher kommt als der Feinheitsgrad der Viscoseseide und der Nitroseide. Obschon ihre Reißfestigkeit an sich geringer ist als diejenige der letzteren, ist sie in feuchtem Zustande wesentlich größer, weil die Acetatseide noch nicht $1/_3$ soviel Wasser aufnimmt als die übrigen Kunstseiden und ihr Festigkeitsverlust in feuchtem Zustande nur etwa $16^1/_2\%$ beträgt, während sie bei Nitro- und Viscoseseide 50—70%, bei Kupferseide noch höher ist. Sie hat ein gutes Isolationsvermögen und hohe Dehnbarkeit (Bruchdehnung, trocken 27,5, naß 24,4 gegen 13,8 bzw. 15,0 bei Viscoseseide), ist leichter als die übrigen Kunstseiden und erreicht annähernd das *spez. Gew.* der Naturseide, der sie überhaupt in ihrem ganzen Charakter, in Glanz, Zugfestigkeit, Wasserfestigkeit, niedriger Fadenstärke, geringer Brennbarkeit sehr nahe steht. Berücksichtigt man hierzu die besonderen Eigenschaften der Acetatgewebe, ihre geringe Wärmeleitung, ihre Durchlässigkeit für ultraviolettes Licht, ihre besondere Eignung für haltbare Moiré-Effekte und Verkreppung, so ist es begreiflich, daß die Acetatseide nunmehr — 20 Jahre nach ihrer ersten fabrikatorischen Herstellung nach dem Trockenspinnverfahren durch EICHENGRÜN und BOTTLER — zu großer und immer größer werdender Bedeutung gelangt ist und als das höchste Veredlungsprodukt der Cellulose, als die Seide der Zukunft betrachtet wird[1].

[1] Die Acetatseide wurde im Jahre 1927 von folgenden Firmen fabrikatorisch hergestellt, zu welchen sich in den nächsten Jahren noch eine Reihe weiterer Fabriken gesellen dürfte: BRITISH CELANESE LTD. in Spondon, AMERICAN CELANESE CORP. in Cumberland, CANADIAN CELANESE in Drummondville-Quebeck, CELANESE FRANÇAISE in Lyon, LA SOIE ARTIFICIELLE DE TUBIZE in Tubize (Belgien), SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE TUBIZE in Venissieux (Frankreich), TUBIZE ARTIFICIAL SILK CO. OF AMERICA in Delaware, LUSTRON CO. in Boston (Amerika), SOCIÉTÉ RHODIASETA in Rousillon (Frankreich), COURTAULDS LTD. in Coventry (England), LA SOIE DE CHATILLON in Mailand, LONZA-WERKE, Basel, ACETA G. M. B. H., der I. G. FARBENINDUSTRIE in Lichtenberg und in Worringen, sowie die DEUTSCHE RHODIASETA in Freiburg (Baden).

Unbrennbarer Kinematographenfilm. Weniger günstig ist die Entwicklung des Acetatfilms verlaufen, dessen Herstellung im großen zu gleicher Zeit wie das Trockenspinnverfahren der Acetatseide, schon 1907, durchgeführt worden ist. Obschon ein derartiger Film, aus einer Mischung von Acetylcellulose und Camphersatzmitteln, insbesondere Triphenylphosphat und Trikresylphosphat gegossen, durch den Lichtkegel des Projektionsapparates überhaupt nicht zur Entzündung gebracht werden konnte, während der Celluloidfilm bekanntlich schon bei sekundenlanger Belichtung in Brand gerät, hat der Cellit-Kinematographenfilm anfänglich wenig Interesse gefunden. Der Grund hierfür liegt einerseits in den etwas ungünstigeren Eigenschaften des Acetatfilms gegenüber dem Nitrofilm, insbesondere in bezug auf Wasseraufnahme, Dehnung in den Entwicklungsbädern, Zusammenziehung beim Trocknen, Abnutzung beim Gebrauche und andererseits in dem wesentlich höheren Preise, welcher wohl ausschlaggebend gewesen sein dürfte für die beschränkte Anwendung, die der Film trotz der vielen Kinobrände gefunden hat. Nur in denjenigen Ländern, in welchen polizeiliche Vorschriften die Einführung erleichterten, vorzugsweise für Heimfilme und Kinderfilme, hat der Acetatfilm Bedeutung erlangt, insbesondere in Frankreich (PATHÉ CINÉMA) und in Amerika (EASTMAN KODAK).

Das erste Verfahren zur Herstellung von unbrennbarem Film auf einer Unterlage aus Acetylcellulose, der die fehlende mechanische Festigkeit durch Plastifizierung mit Camphersatzmitteln erteilt wurde, wurde von EICHENGRÜN (*D. R. P.* 135474 [1901], Cellitfilm *Bayer*) angemeldet. Es konnte jedoch erst nach der technischen Darstellung der acetonlöslichen Acetylcellulose im großen ausgeführt werden (EICHENGRÜN, Vortrag auf der Hauptversammlung des Vereines Deutscher Chemiker 1908; *Ztschr. angew. Chem.* **1908**, S. 1211).

Als derartige plastische Unterlagen wurden dann später eine ganze Reihe der beschriebenen Mischungen von Acetylcellulosen mit Camphersatzmitteln trotz des vorstehend genannten generellen Patentes nochmals angemeldet, insbesondere solche mit Triphenylphosphat, z. B. durch MERCKENS und MANNISADJIAN (*F. P.* 414680 [1910]) und durch BORZYKOWSKI, der zur Herstellung des „Boroidfilms" eine plastische Masse aus Acetylcellulose, Triphenylphosphat und etwas Nitrocellulose benutzt (*E. P.* 2179 [1910]). CATTAERT (*F. P.* 441146) empfiehlt eine Mischung von Cellulose (?) und Acetylcellulose. Doppelschichten von Acetylcellulose und Gelatine werden von LUMIÈRE (*F. P.* 401228 [1908]) und solche von harten Acetatschichten und elastischen Schichten aus Acetat oder anderem Material durch EICHENGRÜN (*D. R. P.* 229450 [1909]) angegeben. Während diese Folien wohl ausnahmslos durch Ausgießen der Lösungen auf entsprechenden Unterlagen und Verdunstung der Lösungsmittel hergestellt werden, erzeugt BONWITT (*D. R. P.* 237151 [1908]) Filmbänder, analog der Kunstseide, durch Einführen von Acetatlösung durch schlitzförmige Öffnungen in Fällungsflüssigkeiten.

Das Gießen des Acetatfilms wird auf den üblichen Bandmaschinen oder auf großen vernickelten oder versilberten Zylindern von $1^1/_2 - 6$ *m* Durchmesser ausgeführt oder nach dem *D. R. P.* 216360 [1908] von *Bayer* auf der Innenseite einer speichenlosen Trommel, welche auf rotierenden Zylindern aufgelagert ist. Dieses eigenartige System wurde später so abgeändert, daß die Trommel auf der Innenseite über die rotierenden Zylinder gleitet und der Gießauftrag auf der Außenseite erfolgt.

Zur Erhöhung der mechanischen Festigkeit der Acetatfilme werden diese nach einem Verfahren der *Agfa* neuerdings aus einer Mischung von Acetylcellulose und einer geringen Menge Nitrocellulose hergestellt.

Auch zur Herstellung von photographischen Emulsionen selbst wurde die Acetylcellulose nach den Verfahren *Bayer* (*D. R. P.* 169364 [1902]) und LEDERER (191326 [1906]) versucht; doch sind derartige Emulsionen infolge des geringen Tragvermögens der Acetylcellulosen für Halogensilber praktisch nicht ausgeführt worden.

Nichtfeuergefährliches Celluloid: Cellon (Sicoid, Safety-Celluloid, Rhodoid). Wesentlich erfolgreicher hat sich die Entwicklung des zweiten Hauptgebietes der Acetylcelluloseschichten, des schwer brennbaren Celluloids, gestaltet. Nachdem die ersten Verfahren, die teils auf einem Eintrocknen *konz.* Lösungen aus Acetylcellulose und Camphersatzmitteln beruhen, teils auf der Herstellung teigartiger Massen, erzielt durch Zufügung eines Fällungsmittels zu *konz.* Lösungen (BUME, *D. R. P.* 210519 [1907]) versagt hatten, gelang nach dem *D. R. P.* 238348 [1909] EICHENGRÜN die Gelatinierung der Acetylcellulose und damit die Möglichkeit ihrer Verarbeitung zu Celluloid in genau der gleichen Weise und mit der gleichen Apparatur, die zur Herstellung von Celluloid aus Nitrocellulose dient.

Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, daß Acetylcellulose sich in Gemischen von Alkoholen und Kohlenwasserstoffen oder ihren Derivaten beim Erhitzen auflöst und bei Anwesenheit von Camphersatzmitteln sich beim Erkalten nicht mehr ausscheidet, sondern eine gelatinöse starre Lösung bildet. Später wurde dann erkannt, daß man zu gleichartigen celluloidähnlichen

Massen gelangt, wenn man mit geringen Mengen Lösungsmitteln oder auch geringen Mengen Nichtlösungsmitteln die mechanische Verarbeitung der Acetylcellulose bei Gegenwart von Campherersatzmitteln durchführt (*D.R.P.* 287 745 und 296 205 [1910]).

Genau das gleiche Verfahren wurde dann von RESER (*F. P.* 411 126 [1909]) und von DREYFUS im Jahre 1911 noch einmal angemeldet (*F. P.* 432 047), während LINDSAY in einer ganzen Reihe von amerikanischen Patenten (*A. P.* 1 041 112, 1 027 616 u. s. w.) sich Spezialausführungen dieses Verfahrens hat schützen lassen, die sich teils auf die Verwendung von bestimmten Alkohol- oder Kohlenwasserstoffderivaten beziehen, teils auf bestimmte Campherersatzmittel, also nur Ausführungsbeispiele der Cellon-Patente bilden.

Das unbrennbare Celluloid, welches richtiger als schwerentflammbares Celluloid bezeichnet wird, weil es infolge des Gehaltes an Plastifizierungsmitteln eine geringe Brennbarkeit besitzt, die etwa derjenigen des Kautschuks nahekommt, wurde durch die RHEINISCH-WESTFÄLISCHE SPRENGSTOFF A.-G., Köln, in die Großfabrikation eingeführt. Ihr unter dem Namen Cellon in den Handel gebrachtes Produkt hat sich für die Herstellung von Celluloidartikeln aller Art, vor allem aber für diejenigen von nichtfeuergefährlichen und bruchsicheren Scheiben für Automobile, Luftschiffe, Flugzeuge, Bootsverdecke, Zeltfenster, Signalscheiben, Beleuchtungskörper u. s. w. bewährt. Eine besondere Rolle spielte das Cellon im Kriege auf beiden Seiten der Front für die Herstellung von Augengläsern der Gasmasken. Nach dem Kriege ist die Fabrikation des Acetatcelluloids auch im Auslande zu großer Bedeutung gelangt, so daß allein in Frankreich 7 Fabriken bestehen, welche insbesondere der Oyonnaxer-Celluloidwarenindustrie Schildpatt- und Elfenbeinimitationen liefern. Die bedeutendsten dieser Firmen sind die SOC. INDUSTRIELLE DE CELLULOID, welche das Produkt unter dem Namen Sicoid, und die USINES DU RHÔNE, welche es unter dem Namen Rhodoid in den Handel bringt, während die CELANESE GES. in England ihr Produkt Cellastoid nennt und die AMERICAN CELLULOID CORP. ihm den Namen Safety Celluloid gibt.

Eine besondere Anwendungsform des Cellons ist die Herstellung von Klischees für den Illustrationsdruck, durch welche sowohl die Herstellung der Druckformen als auch deren Versendung (per Briefpost) sehr vereinfacht wurde (RICHTER, *D. R. P.* 246 081 [1911] und BACIGLALUPI, *F. P.* 424 372 [1910]).

Preßmasse und Spritzpulver aus Acetylcellulose. Während das Cellon in seiner Anwendung infolge des großen Preisunterschiedes gegenüber dem Celluloid auf diejenigen Gebiete beschränkt geblieben ist, bei welchen seine Ungefährlichkeit von ausschlaggebender Bedeutung ist, hat die Acetylcellulose auf einem andern Gebiete eine absolut führende Rolle erworben, auf welchem sie allein sich bisher als geeignetes plastisches Material erwiesen hat. Es ist dies die Herstellung von Formstücken nach dem Preßverfahren und vor allem nach dem Spritzverfahren. Nach den Patenten 393 873, 395 083, 395 104 [1919] werden nach EICHENGRÜN und HERRMANN aus Acetylcellulose und Füllmaterialien Preßpulver erhalten, welche sich in Formen, die auf 120 bis 160° erwärmt sind, unter starkem Druck pressen lassen und sofort beim Erkalten Fertigfabrikate von hoher mechanischer Festigkeit und hohem Glanz ergeben, welche keinem weiteren Trocknungsprozesse unterworfen zu werden brauchen und nicht mehr die Schrumpfungstendenz des Celluloids und anderer plastischer Massen besitzen. Nach einem weiteren Patent werden diese Massen nicht mehr in Formen gepreßt, sondern nach der Art des Metallspritzgusses in heißflüssigem Zustande in die Formen hineingespritzt. Diese überaus einfache Verarbeitungsmethode zu kleinsten und größten, zu einfachsten und kompliziertesten Gegenständen, welche vor allem eine Massenfabrikation ermöglicht, hat der Acetylcellulose sehr große Anwendungsgebiete eröffnet, insbesondere in der Schwachstromtechnik, der Telephonie und dem Radio, für die Herstellung von Gebrauchsgegenständen aller Art, für Imitationen von Naturprodukten, wie Horn, Marmor, Porphyr u. s. w., und vor allem auch für die Herstellung mehrfarbiger Luxusartikel und Beleuchtungskörper. Die Preß- und Spritzpulver aus Acetylcellulose, welche unter dem Namen Lonarit und Trolit im Handel sind und ebenso wie

Cellon hauptsächlich von der RHEINISCH-WESTFÄLISCHEN SPRENGSTOFF A.-G. in Troisdorf hergestellt werden, dürften in bezug auf ihre Bedeutung an zweiter Stelle hinter der Acetatkunstseide stehen, da sie die übrigen Verwertungsgebiete der Acetylcellulose weit überflügelt haben.

Ihnen gegenüber erscheinen die neuesten Anwendungsgebiete, wie die mit durchsichtigen Acetatschichten überzogenen Drahtgewebe (Celloglas, Vitrex, Vitorith), welche insbesondere ihrer Durchlässigkeit für ultraviolettes Licht wegen für Hühnerställe und in Obst- und Gemüsezucht umfangreiche Anwendung gefunden haben, und Neophan (EICHENGRÜN, *E. P.* 26329 [1924]), ein dem aus Viscose hergestellten Cellophan ähnliches Material aus Acetylcellulose von großer Wasserfestigkeit, naturgemäß unbedeutend. Doch auch sie dürften mit der Zeit zu dem immer mehr zunehmenden Verbrauch an Acetylcellulose beitragen, der im übrigen nur dadurch erleichtert worden ist, daß die fabrikatorische Herstellung synthetischer Essigsäure nicht nur die Ausdehnung der Acetatfabrikation, sondern vor allem auch die Preissenkung der Acetylcellulose ermöglicht hat, welche wiederum in erster Linie die Entwicklung der obengenannten Fabrikationsgebiete — Seide, Film, Celluloid, Lacke, Preßmasse, dünne Folien — günstig beeinflußte.

Wirtschaftliches. Die Produktion von acetonlöslicher Acetylcellulose im Jahre 1927 dürfte etwa 30 000 *kg* pro Tag betragen, von denen mehr als 20 000 *kg* auf die Acetatseide entfallen, bei einem Verkaufspreise des Acetates von durchschnittlich 8 M. in Deutschland, 10 M. in England, 12 M. in den Vereinigten Staaten. Diese Preise dürften in den nächsten Jahren erheblich sinken, die Verbrauchszahlen sich aber wesentlich erhöhen; denn Acetylcellulose ist inzwischen ein wichtiges und vielseitiges Rohmaterial des Weltmarktes geworden.

Literatur: SCHÜTZENBERGER, *Compt. rend. Acad. Sciences* 61, 484 [1865]. — FRANCHIMONT, *B.* 12, 2059 [1879] und 14, 1290 [1881]. — SKRAUP, *B.* 32, 2413 [1899] und 34, 1115 [1901]. — CH. F. CROSS und E. J. BEVAN, Darstellung von Cellulosetetraacetat. *D. R. P.* 85329 [1884]. — ED. H. SKRAUP, Notizen über Cellulose und Stärke. *B.* 32, 2413 [1894]. — CH. F. CROSS und E. J. BEVAN, Fabrikation von Celluloseacetat. *Journ. Soc. chem. Ind.* 14, 435, 447, 987 [1895]. — HENCKEL V. DONNERSMARCK, Darstellung von Cellulosetetraacetat. *D. R. P.* 105 347 [1898]. — K. O. WEBER, Über Neuerungen in der Celluloseindustrie, Fettsäureester, Cellulosetetraacetat, Cellulosetetrabutyrat. *Ztschr. angew. Chem.* 12, 5 [1899]. — A. P. N. FRANCHIMONT, Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid mit Zusatz von Schwefelsäure auf die Cellulose. *B.* 18, 472 [1899]. — L. VIGNON und F. GERIN, Acetylderivate der Cellulose und Oxycellulose. *Compt. rend. Acad. Sciences* 131, 588 [1900]. — CROSS und BEVAN und R. L. JENKS, Über die gemischten Ester der Cellulose und das Verhalten der Cellulose zur Nitriersäure. *B.* 34, 2496 [1901]. — E. VALENTA, Cellulosetetraacetat als Ersatz für Kollodiumwolle bei Bereitung von Chlorocitratemulsionen. *Photogr. Korrespondenz* 1901, September. *Chem.-Ztrlbl.* 1901, II, 40. — L. MAQUENNE und W. GOODWIN, Untersuchungen über Cellulose. *Bull. Soc. chim. France* [3] 31, 854 [1904]. — CH. F. CROSS und E. J. BEVAN, Über die Konstitution der Cellulose. Essigschwefelsäureester der Cellulose. *Ztschr. f. Farben- und Textil-Chemie* 3, 197 [1904]. — ARTUR G. GREEN, Über die Konstitution der Cellulose. Existenz der Tetraacetylcellulose. *Ztschr. f. Farben- und Textil-Chemie* 3, 97, 309 [1904]. — CH. F. CROSS und E. J. BEVAN, Über die Konstitution der Cellulose. *Ztschr. f. Farben- und Textil-Chemie* 3, 441 [1904]. — SKRAUP und GEINSBERGER, Chloracetylcellulose, Cellobioseacetat. *Monatsh. Chem.* 26, 1415 [1905]. — CH. F. CROSS, E. J. BEVAN und J. TRAQUAIR, Die niederen Acetylderivate von Stärke und Cellulose. *Chem.-Ztg.* 29, 527 [1905]. — A. CAMPBELL, Über die Dielektrizitätskonstante der Cellulose. *Proceed. Roy. Soc. London* 78, Serie A, 196 [1904]. — BELTZ, Celluloseester der Fettsäuren. *Rev. gén. Chim. pure appl.* 9, 421 [1906]. — HARDT und STREMAYER, Über Acetylderivate der Cellobiose. *Monatsh. Chem.* 28, 63 [1907]. — BERL und SMITH. Zur Kenntnis der Celluloseester (Darstellung der Formylcellulose, Acetylnitrocellulose). *B.* 40, 903 [1807]. — GRANDMOUGIN, Einwirkung verschiedener Agenzien auf die Cellulose. *Appretur-Ztg.* 1907, 77. — DOHT, Neuere Arbeiten über Acetylcellulose. *Ztschr. angew. Chem.* 20, 143 [1907]. — EICHENGRÜN, Acetylcellulose und ihre technische Bedeutung. *Ztschr. angew. Chem.* 20, 922 [1907]. — EICHENGRÜN, Der nichtbrennbare Cellit-Kinematographenfilm. *Photogr. Wochenblatt* 1908, 28. — FREDERKING, Der angebliche Säuregehalt der Cellitlösung. *Mitt. Materialprüf. Amt Berlin-Dahlem*, 1910. — SCHWALBE, Die Acetylierung der Baumwollcellulose. *Ztschr. angew. Chem.* 23, 433 [1910]. — JENTGEN, Beiträge zur Kenntnis der Cellulose. *Ztschr. angew. Chem.* 23, 1541 [1910]. — EICHENGRÜN, Neues auf dem Gebiete der Acetylcellulose. *Ztschr. angew. Chem.* 24, 366 [1911]. — H. OST, Geschichtliches über Celluloseacetate. *Ztschr. angew. Chem.* 24, 1304 [1911]. — EICHENGRÜN, Geschichtliches über Celluloseacetate in anderer Beleuchtung. *Ztschr. angew. Chem.* 24, 1306 [1910]; Acetatlacke, *Papier-Ztg.* 1912, — E. J. FISCHER, Celluloseacetate und andere organische Säureester der Cellulose. *Kunststoffe* 1912, 21, 48. — F. KLEIN, Beiträge zur Kenntnis des acetolytischen Abbaus der Cellulose. *Kunststoffe* 1912, 311. — H. OST und F. KATAYAMA, Vergleichende Acetylierung von Cellulose, Hydrocellulose und alkalisierter Cellulose.

Kunststoffe **1912**, 311. — J. GUTSCHE, Zur Kenntnis katalytischer Wirkungen bei der Acetylierung von Stärke und Cellulose mit Essigsäureanhydrid. *Kunststoffe* **1912**, 371. — H. OST, Die Acetolyse zu Dextroseacetat. *Kunststoffe* **1912**, 412. — L. CLEMENT und C. RIVIÈRE, Über Celluloseacetat, Internationaler Kongreß für angewandte Chemie, 1912, Referat: *Kunststoffe* **1912**, 436. — MAIN, Das Acetylieren der Cellulosen. *Revue scient.* **1912**, 883. — MORK, Cellulosechemie des Handels. Internationaler Kongreß, Washington 1912. — BONWITT, *Kunststoffe* **1913**, 456. — RATHGEN, Cellon. *Museumskunde* **1913**, 44. — ROST, Neue Anwendungsgebiete des Cellons. *Kunststoffe* **1913**, 150. — KNOEVENAGEL, Über Acetylcellulosen. *Ztschr. angew. Chem.* **27**, 505 [1914]. — L. CLÉMENT und C. RIVIÈRE, Acetylcellulosen, Herstellung, Eigenschaften, Verwendung. *Kunststoffe* **4**, 148, 166 [1914]. — BÖSKEN, Acetylierung der Cellulose. *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **35**, 320 [1916]. — HEUSER, MUSPRATT, Encyklopädisches Handbuch, II. Halbband [1917] und MELLIARNS Textilber. **6**, 737 und **7**, 29 [1926]. — E. WORDEN, *Journ. Soc. chem. Ind.* **38**, T. 370 [1919]. Referat: *Kunststoffe* **11**, 1, 42 [1921]. — OST, Celluloseacetate. *Ztschr. angew. Chem.* **32**, 66 [1919]. — EICHENGRÜN, Cellon im Kriege und im Frieden. „Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleißes" **1920**, Heft 6 (Hayns Erben, Potsdam). — W. L. BARNETT, Darstellung von Celluloseacetat. *Journ. Soc. chem. Ind.* **40**, 8 [1921]. — KITA, Acetonlösliche Celluloseacetate. *Ztschr. angew. Chem.* **37**, 414 [1924]. — CAILLE, Celluloseacetate. *Chim. et Ind.* **12**, 441 [1924]; **13**, 11 [1925]. — KURT HESS, Krystallisierte Acetylcellulose. *Naturwiss.* **13**, 1003, *A* **144**, 266 [1925]; **148**, 99 [1926]. — EICHENGRÜN, Bekanntes und Unbekanntes aus der Acetylcellulose-Industrie. *Chem.-Ztg.* **51**, 1 [1927].

Bücher: CROSS und BEVAN, Researches in Cellulose. London 1895. — CROSS und BEVAN, Cellulose. 1903. — PIEST, Die Cellulose. Stuttgart 1910. — FEITLER, Das Celluloid und seine Ersatzstoffe. Wien 1912. — BONWITT, Das Celluloid. Berlin 1912. — *SCHEIBER, Lacke und ihre Rohstoffe. J. A. BARTH, Leipzig 1926. — L. CLEMENT et C. RIVIÈRE, L'Acétate de Cellulose. Paris. — *YARSLEY, Herstellung und Eigenschaften der Celluloseacetate. Berlin 1927. — WORDEN, Celluloseester. Band 8, Millburn, New Jersey, U. S. A. — EICHENGRÜN, Cellon-Lacke als elektrotechnische Isoliermaterialien in SCHERING, Die Isolierstoffe der Elektrotechnik. S. 310 (Springer 1924). — *SÜVERN, Die künstliche Seide. Berlin 1921. — HOTTENROTH, Die Kunstseide. Leipzig 1926. — HERZOG Technologie der Textilfasern. Band VII, 1927.

Veröffentlichungen über Acetatseide: O. N. WITT, Die künstliche Seide. Vortrag, gehalten im Verein zur Beförderung des Gewerbefleißes am 7. März 1904. — Verfahren zum Färben von Fäden und Geweben aus Acetylcellulose. *Leipziger Färber-Ztg.* **1907**, 198. — SCHWALBE, Probleme der Zellstoff- und Kunstseideindustrie. *Ztschr. angew. Chem.* **21**, 2404 [1908]. — HERZOG, Zur Kenntnis der neueren Acetatseide. *Chem.-Ztg.* **34**, 347 [1910]. — EICHENGRÜN, Die Acetatseide in HERZOG, Technologie der Textilfaser. Band VII, 1927 (Springer). — OPPÉ, Färberei der Acetatseide. Ebenda 227. — KOELLICKER, Die jüngste Kunstseide. *Kunstseide* **1927**, Nr. 8. *A. Eichengrün.*

Acetylchlorid, s. Essigsäure.

Acetyleffektfarbstoffe (*Geigy*) dienen zur Herstellung von Effekten auf Mischgeweben mit Acetatseide. *Ristenpart.*

Acetylen, $CH \equiv CH$, ist bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck ein gasförmiger Kohlenwasserstoff, der im reinen Zustand schwach ätherisch riecht und einen etwas süßlich kühlenden Geschmack besitzt. Zur Bildung aus seinen Elementen bedarf das Acetylen der Zufuhr von Wärme, welche es beim Zerfall wieder abgibt, es ist also eine endothermische Verbindung. Die molekulare Bildungswärme beträgt bei konstantem Druck und konstantem Volumen — 50 *Cal.* Aus der Bildungsgleichung $2C + 2H = C_2H_2$ ergibt sich die Bildungswärme zu -61 *Cal.* Das Acetylen selbst ist unter normalen Druckverhältnissen nicht explosiv. Leitet man die Zersetzung an einer Stelle ein, so pflanzt sie sich nicht fort, solange das Acetylen unter gewöhnlichem Druck steht. Sobald aber ein gewisser Überdruck eintritt, setzt sich der Zerfall unter einer Temperaturerhöhung von ungefähr 3000^0 durch die ganze Masse fort. Es kann dann also eine Explosion erfolgen, wenn das Gas in einem Raum eingeschlossen ist. Etwa 3 Jahrzehnte lang hat sich durch die deutsche Literatur die Angabe fortgeschleppt, daß der Zerfall durch die ganze Masse sich erst bei einem Überdruck von 2 *Atm.* fortpflanze. Diese Angabe stützte sich auf Versuche von BERTHELOT und VIEILLE (*Compt. rend. Acad. Sciences* **121**, 424 [1895]). Neuerdings hat RIMARSKI (Autogene Metallbearbeitung, 19. Jahrgang, **1926**, 269) gezeigt, daß ein Übersetzungsfehler vorliegt. Aus den Untersuchungsergebnissen von BERTHELOT und VIEILLE geht ganz eindeutig hervor, daß absolute Drucke gemeint waren. Das findet auch seine Bestätigung durch Experimentaluntersuchungen, welche unter Leitung von RIMARSKI in der Chemisch-Technischen Reichsanstalt zu Berlin angestellt sind. Dort wurden die Zerfallsgrenzen

* Die mit * bezeichneten Abhandlungen enthalten einen umfangreichen Nachweis der Patentliteratur.

reinen, trockenen Acetylens in Behältern verschiedener Größe ermittelt. Dabei wurde ein vollständiger explosionsartiger Zerfall des Acetylens festgestellt:

a) in engen Rohren von 3,8 *cm* Durchmesser bei einem Überdruck von 1,1 – 1,3 *Atm.*;
b) in weiten Gefäßen von 6,6 *cm* Durchmesser bei einem Überdruck von 0,80 – 0,85 *Atm.*;
c) in Behältern von 25 *cm* Durchmesser bei einem Überdruck von 0,50 – 0,55 *Atm.*

Bei der Erzeugung des Acetylens in der Praxis gewinnt man aber kein reines, trockenes Acetylen, sondern stets ein solches, das mehr oder weniger mit Wasserdampf gesättigt ist, auch verschiedene andere Gase, wie Phosphorwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Ammoniak u. s. w. in wechselnden Mengen als Verunreinigungen enthält. Während nach den Versuchen in der Chemisch-Technischen Reichsanstalt diese Verunreinigungen für den Zerfall des Acetylens und für die Zerfallsgrenze ohne Bedeutung sind, bedingt der Wassergehalt des Acetylens eine nicht unerhebliche Heraufsetzung der Zerfallsgrenze. So gelang es z. B., bei einer Temperatur von 50° und einem Wassergehalt von 7,1% bei einem Überdruck von 0,7 *Atm.* das Acetylen zum Zerfall zu bringen. Analog fand ein explosionsartiger Zerfall bei 80° und einem Feuchtigkeitsgehalt von 19,4% erst bei einem Überdruck von 1,4 *Atm.* statt. Ganz allgemein lassen die Versuchsergebnisse der Reichsanstalt erkennen, daß die Zerfallsgrenzen des mit Wasserdampf gesättigten oder angereicherten Acetylens dem trockenen Gase gegenüber wesentlich höher liegen. Sie sind, abgesehen vom Feuchtigkeitsgrade, hauptsächlich abhängig von der Gastemperatur und dem Druck, unter dem das Acetylen steht. Während bei trockenem, auf 50° erwärmtem Acetylen die Zerfallsgrenze bei 0,48 *Atm.* Überdruck liegt, ist sie bei feuchtem Acetylen unter sonst gleichen Bedingungen erst bei 0,7 *Atm.* Überdruck gefunden worden. Während bei trockenem, auf 80° erwärmtem Acetylen die Zerfallsgrenze bei etwa 0,4 *Atm.* Überdruck liegt, ist sie bei feuchtem, ebenso hoch erwärmtem Acetylen erst bei 1,4 *Atm.* Überdruck gefunden worden. Die Versuche wurden mit weißglühendem Platindraht durchgeführt, dessen Temperatur ungefähr derjenigen glühenden Carbides entsprechen dürfte. Um den Verhältnissen der Praxis möglichst nahezukommen, wurden die Versuche in der Weise ergänzt, daß innerhalb des mit Feuchtigkeit gesättigten Acetylens von 80° Carbid zum Erglühen gebracht wurde. Dabei trat kein Zerfall ein bei 1,2 und 1,3 *Atm.* Überdruck, wobei die Temperatur des glühenden Carbides zu 830—935° ermittelt wurde. Bei 1,6 *Atm.* Überdruck trat jedoch ein explosionsartiger Zerfall des Acetylens ein. Im glühenden Carbid wurde dabei eine Temperatur von 1055° gemessen, was nahezu dem dafür von OTTO MIESS (Die Schmelzschweißung, 1925, Heft 2) berechneten Höchstwert von 1080° entspricht. Bei den Versuchen wurde übrigens festgestellt, daß sich die Glühzündungen im Acetylenmedium anders verhalten als in andern Gasen, z. B. in Luft und Stickstoff.

Verdünnt man das Acetylen mit andern Gasen, welche an sich nicht explosiv sind oder Explosionen mit Acetylen nicht bewirken, so wird die Explosionsfähigkeit herabgesetzt. So explodiert ein auf 7 *Atm.* komprimiertes Gemisch von Ölgas mit 20—40% Acetylen nicht, selbst wenn es der Einwirkung eines Holzfeuers ausgesetzt wird. Auch durch Abkühlung wird die Explosionsfähigkeit verringert; dasselbe ist der Fall beim Mischen mit Flüssigkeiten. Dagegen sind Gemische von Acetylen mit Gasen, welche chemisch mit ihm reagieren, wie Chlor oder Sauerstoff, sehr explosiv. Auch ein Acetylen-Luft-Gemisch ist explosiv, wenn es mehr als 2,8% und weniger als 73% Acetylen enthält. Die Explosion erfolgt meist unter Rußabscheidung. Die untere Grenze dafür soll 9% Acetylen betragen.

Die physikalischen Konstanten von reinem Acetylen sind folgende: *D* (bezogen auf Luft) 0,9056; *D* (bezogen auf Wasser 4°) 0,001194; 1000 cm^3 Acetylen von 1,17 *g* Gewicht enthalten rund 1000 cm^3 Wasserstoff und 1,08 *g* Kohlenstoff. 1 *l* Acetylen wiegt bei 0° 1,1747 *g* und bei 25° 1,0740 *g*. Molekulare Verbrennungswärme 312,9 *Cal.* bei konstantem Druck. 1 *l* Acetylen bei 0° und 760 *mm* Druck hat rund 14 100 *Cal.* Heizwert. Die Temperatur einer entleuchteten Acetylenflamme beträgt bei einem Acetylengehalt von 7,7, 12,2 und 17,0% 2420°, 2260° und 2100°, die einer leuchtenden Acetylenflamme nach NICHOLS 1900°. Die Sauerstoff-Acetylenflamme, wie sie bei der autogenen Metallbearbeitung gebraucht wird, soll etwa 3000° haben; doch will WISS für das angeblich zu Schweißzwecken günstigste Gemisch von 0,6 *Vol.* Acetylen auf 1 *Vol.* Sauerstoff nur 2340° Temperatur gefunden haben. 1 *l* Acetylen liefert beim Verbrennen 2 *l* Kohlendioxyd und 1 *l* Wasserdampf. Zur vollständigen Verbrennung von 1 *l* Acetylen sind erforderlich 2,5 *l* Sauerstoff oder 12,5 *l* Luft. Für 100 *HK* entstehen 120 *l* Kohlendioxyd und 60 *l* Wasserdampf; verbraucht werden 750 *l* Luft. Der Zerfall des reinen Acetylens in seine Elemente findet beim Erhitzen auf 780° statt. Die Entzündungstemperatur beträgt für Acetylen in Sauerstoff 428°, für Acetylen in Luft 429°. Nach V. MEYER und A. MÜNCH beträgt die Entzündungstemperatur eines Acetylen-Sauerstoff-Gemisches 511°.

Das Acetylen löst sich im gleichen *Vol.* Wasser; Alkohol und Eisessig lösen das 6fache *Vol.*, Aceton bei 15° 25 *Vol.* Acetylen. Steigender Druck und sinkende Temperatur erhöhen die Löslichkeit; so vermag 1 *Vol.* Aceton bei 12 *Atm.* Druck 300 *Vol.* Acetylen zu lösen; hierbei erfolgt eine Volumenvergrößerung der aufnehmenden Flüssigkeit; bei –80° löst 1 *Vol.* Aceton unter Atmosphärendruck mehr als 2000 *Vol.* Acetylen. Durch Druck oder Kälte kann Acetylen leicht verflüssigt werden. Nach CAILLETET[1] verflüssigt sich Acetylen unter einem Druck

von 48 *Atm.* bei 1°	von 63 *Atm.* bei 10°	von 103 *Atm.* bei 31°
„ 50 „ „ 2,5°	„ 94 „ „ 25°	

[1] Weitere Versuchsergebnisse anderer Autoren vgl. J. H. VOGEL, Acetylen. 1923, 8.

Die kritische Temperatur des Acetylens beträgt 37°, der kritische Druck 68,0 *Atm.* Das flüssige Acetylen ist farblos, leicht beweglich und stark lichtbrechend. Bei −83,8° siedet es; $D_0{}^0$ 0,451, $D_{10}{}^0$ 0,420. Beim Verdunsten des flüssigen Acetylens an der Luft erstarrt es zu einer festen Masse. Der *Schmelzp.* des festen Acetylens liegt bei −81,5° und der Sublimationspunkt bei −83,6°. Infolge der geringen Abweichung des *Kp* des flüssigen Acetylens vom Sublimationspunkt des festen Acetylens verdampft das feste Acetylen bei gewöhnlicher Temperatur, ohne zu schmelzen. Flüssiges Acetylen kann durch Funken od. dgl. zur Explosion gebracht werden, verliert aber die Explosionsfähigkeit bei starker Abkühlung bis auf −80°. Durch Stoß oder Schlag allein explodieren mit flüssigem Acetylen gefüllte Stahlflaschen nicht.

Bildungsweisen des Acetylens: Technisch wird das Acetylen hergestellt durch Zersetzen von Carbiden mit Wasser. Das am meisten benützte und bekannteste Carbid ist das Calciumcarbid, welches nach folgender Gleichung Acetylen entwickelt: $CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2$.

Die Carbide der Alkalimetalle und der Erdalkalien liefern reines Acetylen, während die Carbide der seltenen Erden Gasgemische mit mehr oder weniger Acetylen geben.

Ferner kann man Acetylen herstellen durch Zersetzung der Metallverbindungen, welche durch Einleiten von Acetylen in Metallsalzlösungen entstehen. Zersetzt man z. B. die Kupferacetylenverbindung mit Salzsäure, so erhält man Acetylen, allerdings verunreinigt; wendet man dagegen statt Salzsäure Cyankalium an, so erhält man ein äußerst reines Gas. Diese Methode wird zur Darstellung von chemisch reinem Acetylen benutzt. Acetylen aus seinen Komponenten darzustellen, ist zuerst BERTHELOT gelungen, indem er Wasserstoff zwischen 2 durch den elektrischen Strom ins Glühen gebrachten Kohlenelektroden hindurchleitete. Acetylen entsteht auch bei der trockenen Destillation organischer Substanzen sowie bei längerer Einwirkung von Rotglühhitze auf organische Verbindungen. Deshalb findet es sich auch im Steinkohlengas sowie bis zu 0,8% in den Verbrennungsgasen eines zurückgeschlagenen Bunsenbrenners, der mit Steinkohlengas gespeist wird. Dieses Vorkommen wurde vor der fabrikmäßigen Herstellung des Calciumcarbides fast ausschließlich zur Gewinnung des Acetylens benutzt.

Chemisches Verhalten. Besonders charakteristisch für Acetylen ist seine Einwirkung auf Kupfersalze, so daß man diese Reaktion benutzt, um Acetylen nachzuweisen und um Kupfer von andern Schwermetallen quantitativ durch Ausfällung mit Acetylen aus einer ammoniakalischen Kupferoxydulsalzlösung zu trennen. Es entsteht dann Kupferacetylür, welches in einer wasserfreien Form C_2Cu_2 und in einer wasserhaltigen Form $C_2Cu_2 \cdot H_2O$ existiert. Das Kupferacetylür ist als Endprodukt der Einwirkung von Acetylen auf ammoniakalische Kupfersalze anzusehen; dazwischen bilden sich komplexe Verbindungen. Diese Acetylenkupferverbindung ist im trockenen Zustande an der Luft explosiv. Man nimmt an, daß sich durch Oxydation geringe Mengen Diacetylenkupfer bilden, welche die Zersetzung verursachen. Wirkt Acetylen in saurer Lösung auf Kupferoxydulsalze ein, so entstehen Doppelverbindungen von Acetylen mit Kupfersalzen. Auch mit Kupferoxydsalzen geht Acetylen Verbindungen ein, doch tritt hierbei gleichzeitig Polymerisation ein. Ebenso kann Acetylen mit metallischem Kupfer explosibles Acetylenkupfer bilden, namentlich wenn es feucht oder mit Ammoniak verunreinigt ist. Deshalb dürfen an Acetylenapparaten keine kupfernen Hähne od. dgl. angebracht werden. Ähnlich wie auf Kupferverbindungen wirkt das Acetylen auch auf Silber- und Quecksilbersalze ein. So entsteht beim Einleiten von Acetylen in eine ammoniakalische Silberlösung ein Körper C_2Ag_2, der bei 200° explodiert. Mit wässerigen und sauren Silberlösungen reagiert Acetylen unter Bildung von Doppelverbindungen. Solche Doppelverbindungen bilden sich auch bei Einwirkung von Acetylen auf ammoniakalische Silberacetat-, Silberchlorid- oder Silberjodidlösung. Wirkt Acetylen auf Quecksilbersalze ein, so ist einerseits die Wirkung analog derjenigen auf Kupfer- und Silbersalze, andererseits aber entstehen durch Substitution und Addition Abkömmlinge des Acetaldehyds. Durch Einleiten von Acetylen in eine alkalische Quecksilberlösung erhält man einen weißen flockigen Niederschlag von der Zusammensetzung C_2Hg, der sehr explosiv ist. Beim Einwirken von Acetylen auf kalte wässerige Sublimatlösung entsteht eine Verbindung $C_2H_2 \cdot 3HgCl_2 \cdot 3HgO$, bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur dagegen erhält man eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_2(HgCl_2)_4 + H_2O$, welche beim Zersetzen mit Salzsäure hauptsächlich Acetaldehyd gibt. Läßt man aber Acetylen in saurer Lösung auf Sublimat einwirken, so bilden sich wahre Acetylenabkömmlinge. Ebenfalls einen reinen Acetylenabkömmling erhält man aus frisch bereitetem Mercuroacetat und Acetylen. Dagegen entsteht ein Aldehydabkömmling, wenn man Acetylen in eine salpetersaure Quecksilberoxydnitratlösung leitet. Er hat die Zusammensetzung $C_2Hg_2NO_4H$ und kann auch aus Mercurinitrat und Acetaldehyd erhalten werden, ein Beweis für die Abstammung des Körpers vom Acetaldehyd. Aus Lösungen von Gold, Palladium, Osmium fällt Acetylen entweder die Metalle als solche oder als Doppelverbindungen aus. Auf Salze von Eisen, Nickel, Kobalt, Blei, Cadmium, Platin, Iridium, Rhodium, Zink, Arsen und Zinn wirkt Acetylen nicht ein.

Durch Überleiten von Acetylen und Wasserstoff über Platinmohr entsteht Äthylen. Dasselbe erhielt BERTHELOT auch, wenn er nascierenden Wasserstoff auf Acetylen einwirken ließ. Leitet man ein Gemisch von Acetylen und Wasserstoff über fein verteilte Metalle, wie Platin, Nickel, Kobalt, Eisen und Kupfer, so erhält man unter gewissen Bedingungen Äthylen, Äthan und ev. andere Kohlenwasserstoffe sowohl der aliphatischen als auch der aromatischen Reihe.

Beim Überleiten von Acetylen und Wasserstoff über fein verteiltes Kobalt oder Eisen bei einer Temperatur unter 180° erhält man ein dem canadischen Petroleum ähnliches Produkt.

Über die Einwirkung von Chlor, s. Acetylenchloride, Bd. I, 155.

Halogenwasserstoffsäuren lagern sich meist an Acetylen an. Jod- und Bromwasserstoffsäure wirken direkt ein, wobei sich Jod- bzw. Bromäthylen bilden. Chlorwasserstoffsäure dagegen wirkt auf Acetylen nur im statu nascendi. Eine wässerige Lösung von unterchloriger Säure gibt mit Acetylen bei 75—80° hauptsächlich Dichloracetaldehyd; doch muß diese Reaktion in besonders konstruierten Apparaten vorgenommen werden, um Explosionen zu vermeiden. Ähnlich wirkt unterbromige Säure. Lösungen von Calciumhypochlorit wirken verdünnt nur sehr wenig auf Acetylen, in *konz.* Zustande dagegen unter Umständen unter Feuererscheinungen ein. Chlorkalk soll auf Acetylen in kaltem Zustande nicht einwirken, wohl aber auf die üblichen Verunreinigungen. Man benutzt ihn daher als Reinigungsmittel für Rohacetylen; doch macht man immer noch alkalische Zusätze, um die Bildung von Chlorderivaten des Acetylens und von Chlorstickstoff sicher zu verhindern.

Wasser wirkt ebenso wie die Halogene. Es entsteht als Additionsprodukt Acetaldehyd, u. zw. erfolgt die direkte Anlagerung von Wasser, wenn man Acetylen sich in frisch geglühter Holzkohle verdichten läßt und diese dann im Bombenrohr mit Wasser über 300° erhitzt. Ferner entsteht Acetaldehyd direkt aus Acetylen und Wasserdampf bei Gegenwart einer heißen, als Katalysator wirkenden Oberfläche. Über die technische Herstellung von Acetaldehyd aus Acetylen, s. Bd. **I**, 95. Auch bei der Zersetzung verschiedener Acetylenabkömmlinge entsteht Acetaldehyd.

Leitet man ein Gemisch von Acetylen und Wasserstoff in verdünnte Schwefelsäure, in welcher Quecksilberoxyd suspendiert ist, so erhält man Thioaldehyd. Ein Gemisch von Acetylen und Stickstoff gibt unter dem Einfluß des elektrischen Funkens Blausäure. Diese erhält man auch, wenn Acetylen und Stickoxyd bei 800° über Platinschwamm geleitet werden. Leitet man ein Gemisch von Acetylen und Ammoniak durch glühende Röhren, so entsteht Pyrrol und Ammoniumcyanid.

Oxydation des Acetylens: Bei der Einwirkung oxydierend wirkender Mittel auf Acetylen können sich Oxydationsprodukte bilden, es kann nebenbei Wasseranlagerung eintreten; oder es erfolgt vollständiger Zerfall. Beim Schütteln einer stark alkalischen Kaliumpermanganatlösung mit Acetylen entstehen die Kaliumsalze der Kohlensäure, Ameisensäure und Oxalsaure. Beim Einwirken einer Chromsäurelösung findet gleichzeitig Wasseranlagerung und Oxydation statt, indem sich Acetaldehyd und daraus Essigsäure bildet. Wässerige Chromsäure, in Kieselgur aufgesaugt, wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf Acetylen nicht ein. Deshalb findet sie Anwendung als Reinigungsmasse für Rohacetylen. Wasserstoffsuperoxyd gibt mit Acetylen Essigsäure, Acetaldehyd und Alkohol. Bei Einwirkung von Salpetersäure entstehen saure und neutrale Produkte, welche zum Teil explosiv sind. Oxydiert man Acetylen auf elektrolytischem Wege, indem man es beim Elektrolysieren von Kalilauge oder Schwefelsäure an der Anode einleitet, so erhält man im ersten Falle Ameisensäure, im zweiten Essigsäure in quantitativer Ausbeute. Durch Einwirkung von Stickoxyden bei Gegenwart von Quecksilbersalzen entsteht Oxalsäure (s. d.).

Sauerstoff oder Luft wirken bei gewöhnlicher Temperatur auf Acetylen nicht ein, bei Erwärmung eines Gemisches dagegen findet Verbrennung statt, u. zw. je nach dem Mischungsverhältnis als stille Vereinigung oder als Explosion. Eine Explosion tritt auch ein, wenn man ein Acetylen-Luft-Gemisch durch einen Initialzünder oder durch einen elektrischen Funken entzündet. Die hierbei auftretenden Verbrennungsprodukte sind verschieden, je nach dem Acetylengehalt des Gemisches. Bei hohem Acetylengehalt scheidet sich Kohlenstoff aus. Die Grenzen der Rußbildung sollen zwischen 9,3 und 58,7% Acetylen im Acetylen-Luft-Gemisch liegen. Beim Verbrennen von Acetylen in Brennern treten keine brennbaren kohlenstoffhaltigen Gase auf, nur bei Sauerstoffmangel findet Kohlenstoffabscheidung statt. Diese Ausscheidung von Kohlenstoff hat man zur Gewinnung von Ruß benutzen wollen, indem man Acetylen mit Kohlensäure oder Kohlenoxyd gemischt durch glühende Röhren leitet. Hierbei wird der Wasserstoff des Acetylens oxydiert, während der Kohlenstoff sich abscheidet. Bei einem andern Verfahren zur Rußgewinnung hat man statt Kohlensäure oder Kohlenoxyd die Verwendung von Halogenkohlenwasserstoffen vorgeschlagen; es bilden sich dann dabei die betreffenden Halogenwasserstoffe. Setzt man Acetylen allein oder im Gemisch mit andern Gasen der Einwirkung höherer Temperaturen aus, so tritt Polymerisation neben Kondensation ein. So bilden sich beim Erhitzen von Acetylen in Röhren auf 640—800° Benzol, Toluol, Diphenyl, Naphthalin, Anthracen, Fluoren, Pyren, Chrysen, Inden, Reten und andere Verbindungen neben Kohle. Über neuere Versuche auf diesem Gebiete vgl. R. MEYER (*B.* 45, 1609; 46, 3183; 47, 2765; 50, 422; 53, 1261), wobei auch aus Acetylen und Blausäure Pyridin und aus Acetylen, Wasserstoff und Schwefelwasserstoff Thiophen erhalten wurde. Mit anderen ungesättigten Kohlenwasserstoffen werden höhere Olefine erhalten. Auch die stille elektrische Entladung soll polymerisierend bzw. kondensierend auf Acetylen bzw. acetylenhaltige Gasgemische einwirken. Oberhalb 1500° zerfällt Acetylen in Äthylen und Äthan. Wird Acetylen aus Calciumcarbid und wenig Wasser entwickelt, also bei verhältnismäßig hoher Temperatur, so entstehen aus Acetylen und den mitvorhandenen Verunreinigungen schwefel-, phosphor- und stickstoffhaltige Kondensationsprodukte, die sich durch einen eigenartigen Geruch bemerkbar machen. Die Anwesenheit von Metallen, wie Eisen, Aluminium, Kobalt, Nickel, Platin, Silber, besonders aber von Kupfer begünstigt die Polymerisation und den Zerfall des Acetylens. So erhält man beim Überleiten von Acetylen über Kupfer bei etwa 250° einen korkähnlichen Kohlenwasserstoff, Cupren (s. d.), genannt. Aus Acetylen, Natrium und CO_2 entsteht Acetylencarbonsäure (Propargylsäure) $C_2H_2 + Na + CO_2 = HC\vdots C \cdot CO_2Na$ (*D. R. P.* 411 107).

Technische Herstellung des Acetylens. Nach der oben (S. 143) angegebenen Gleichung wären zur Erzeugung von Acetylen theoretisch für 64 *Gew.-Tl.* Calciumcarbid nur 18 *Gew.-Tl.* Wasser notwendig, um 26 *g* Acetylen zu ergeben, während die anderen 18 *Gew.-Tl.* Wasser zur Bildung von Ätzkalk verbraucht werden. Bei einem *spez. Gew.* des Acetylens von 1,17 würden demnach aus 1 *kg* Reincalciumcarbid bei 0° und 760 *mm* Druck trocken 348 *l* Acetylen er-

halten werden können. Praktisch jedoch ist infolge der Verunreinigungen im technischen Calciumcarbid und auch aus wirtschaftlichen Gründen nur mit einer Gasausbeute von 290—300 *l* Rohacetylen bei 15° und 760 *mm* zu rechnen. Für besondere Zwecke werden vereinzelt Carbide mit einer höheren Gasausbeute hergestellt — ich konnte solche bis zu 330 *l* feststellen —, doch wird dadurch das Carbid unverhältnismäßig verteuert. Die Einwirkung des Wassers auf das Calciumcarbid ist sehr energisch; bei Anwesenheit von wenig Wasser kann dabei eine starke Wärmeentwicklung auftreten, die bei besonders ungünstigen Verhältnissen ein Glühendwerden des Carbides und Bildung von Polymerisations- und Zersetzungsprodukten des entwickelten Acetylens im Gefolge haben kann (s. o.). Bei der technischen Herstellung des Acetylens in besonders dafür konstruierten Apparaten ist man daher gezwungen, einen mehrfachen Überschuß des an und für sich für die Zersetzung des Carbides notwendigen Wassers anzuwenden, wenn man auf gefahrlose Weise ein gut gekühltes und daher möglichst reines Acetylen erhalten will. Nach den behördlichen Vorschriften, die in ihrer jetzt gültigen Fassung im Jahre 1924 in Kraft getreten sind, müssen auf je 1 *kg* zu vergasendes Carbid 10 *l* Entwicklungs- bzw. bei besonderen automatischen Apparaten Kühlwasser entfallen, wobei die Temperatur in diesem Wasser nicht über 60° steigen darf. Dabei darf in keinem Teil des Entwicklers die Temperatur des Acetylens über 100° betragen. Beim Eintritt in den Gasbehälter darf das Acetylen nicht wärmer als 50° sein. Außer diesen für den Bau von Acetylenapparaten grundsätzlichen Gesichtspunkten ist noch zu beachten, daß der bei der Zersetzung sich bildende Kalkschlamm etwa den doppelten Raum des unzersetzten Carbides einnimmt, daß weiterhin aus 1 *l* Carbid (= etwa 1,2 *kg*) die 300fache Gasmenge entsteht. Dieser Menge muß also der genügende Raum zur Aufspeicherung zur Verfügung stehen, ohne daß unzulässige Drucksteigerung und damit die Gefahr der Zersetzung (Explosion) eintritt (vgl. o.).

Ein anderer Umstand, mit dem beim Bau der Acetylenapparate gerechnet werden muß, ist die sog. Nachvergasung oder Nachentwicklung. Diese Erscheinung beruht darauf, daß Calciumcarbid, mit Wasser in Berührung gebracht, selbst dann noch Acetylen entwickelt, wenn diese Berührung wieder aufgehoben ist, u. zw. dauert die Entwicklung so lange fort, bis das am Carbid haftende Wasser völlig verbraucht ist. In ähnlicher Weise geht bereits in feuchter Luft diese Zersetzung vor sich, viel leichter natürlich in Acetylenentwicklern, in denen das Carbid mit Wasser bzw. mit Wasserdampf in irgend einer Weise in Berührung kommt oder in abgelagertem Kalkschlamm eingebettet ist.

Ein Acetylenapparat, wie er für Beleuchtungs- und technische Zwecke zumeist verwendet wird, besteht aus Entwickler, Wäscher, Gasbehälter und Reiniger. Der Wäscher dient gleichzeitig als Wasserabschluß zwischen Entwickler und Gasbehälter. Bei manchen kleineren Ausführungsformen, besonders bei solchen für technische (Schweiß-) Zwecke, ist der Entwickler in den Gasbehälter eingebaut. Solche Apparate sind bequem im Gebrauch, billig in der Herstellung, bieten aber leichter als andere Apparate dann zu Gefahren Anlaß, wenn sie nicht in allen Einzelheiten sachgemäß hergestellt sind und sorgsam bedient werden. Bei Laternen u. ä. fehlt in den weitaus meisten Fällen sowohl Wäscher als auch Gasbehälter, während ein Reiniger vielfach vorhanden ist. Die Entwicklung des Acetylens kann nach 3 Arten, nach denen man auch 3 Hauptsysteme von Apparaten unterscheidet, vorgenommen werden, nämlich:

1. Das Wasser läuft zum Carbid: Apparate nach dem Zulauf-, Tropf-, Wasserzuführungs-, Überschwemmungssystem.

2. Das Carbid fällt in das Wasser ein: Apparate nach dem Einfall-, Einwurfsystem, Carbidzuführungssystem (Senksystem).

3. Wasser und Carbid werden abwechselnd miteinander in Berührung gebracht und voneinander getrennt: Apparate nach dem Berührungssystem in seinen 3 Ausführungsarten als Verdrängungs-, Tauch- und Spülsystem.

Je nachdem die Zuführung von Carbid oder Wasser durch Menschenhand oder durch mechanische Einrichtungen erfolgt, kann man bei jedem dieser Systeme noch unterscheiden zwischen Hand- und automatischen Entwicklern.

1. Beim Zulaufsystem, bei dem Carbid und Wasser voneinander getrennt sind, erfolgt die Entwicklung von Acetylen dadurch, daß eine bestimmte, verhältnismäßig geringe Wassermenge zu einer größeren festliegenden Carbidmenge fließt. Infolgedessen erfolgt die Zersetzung des Carbides unter ziemlicher Wärmeentwicklung; auch findet eine gewisse Nachvergasung statt, da der dickbreiige Kalkschlamm während der Vergasungsperiode nicht entfernt wird, das Carbid also nur bei Beginn des Wasserzulaufes mit reinem, kühlem Wasser in Berührung ist, während bei der weiteren Zersetzung eine Vergasung teilweise im Kalkschlamm stattfindet. Diesen Nachteilen stehen aber gewisse Vorteile gegenüber. Die Regulierung des Wasserzuflusses, die meist auf automatischem Wege erfolgt, ist einfach und leicht vorzunehmen; die Apparate selbst brauchen verhältnismäßig wenig Wartung und sind in ihrer ganzen Bauart äußerst einfach. Es ist auch schließlich gelungen, die Nachentwicklung durch möglichst weitgehende Unterteilung des Carbidvorrats (Schubladenapparate, Abb. 73) auf ein Mindestmaß zu beschränken. Durch zweckmäßige Anordnung der Entwickler ist auch eine ausreichende Kühlung während der Vergasung erreicht worden. Besonders ist dies gelungen bei größeren Apparaten für Beleuchtungs- und Schweißzwecke. Als Tropfsystem wird dieses System häufig angewendet bei Entwicklern für sog. Kleinbeleuchtung (Gruben-, Fahrradlampen, Automobillaternen, Laternen für Streckenbeleuchtung u. s. w.).

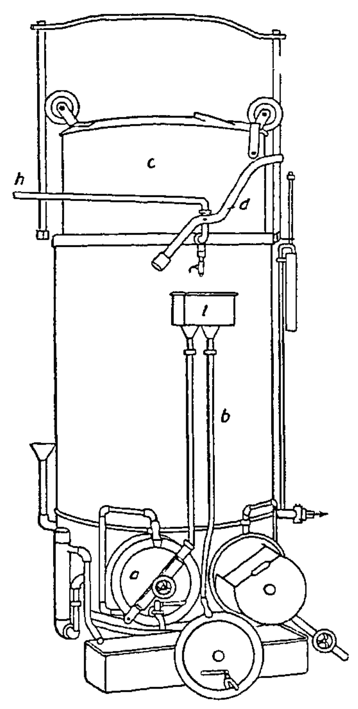


Abb. 73. Acetylenapparat nach dem Wasserzuflußsystem. Schubladenapparat von E. SCHNEIDER (Chemnitz i. S.).

Der in Abb. 73 veranschaulichte Apparat stellt einen sog. Schubladenapparat der Firma ERNST SCHNEIDER, Chemnitz, dar.

Die Entwickler *a* mit den Carbidbehältern sind in den Wasserbehälter *b* eingebaut, so daß das Sperrwasser des Gasbehälters *c* gleichzeitig das Kühlwasser für die Entwickler bildet. Durch Niedergang des Gasbehälters wird der Wasserzulauf *h* durch den Hebelarm *d* angestellt, das Wasser läuft durch den Verteilerkasten *l* erst in den einen Entwickler und, nachdem dieser völlig mit Wasser gefüllt, in den zweiten Entwickler. Bei steigendem Gasbehälter wird der Wasserzulauf durch das am Hebel *d* befindliche Gegengewicht geschlossen.

Die Carbidbehälter der Entwickler sind muldenförmig und durch Zwischenwände untergeteilt, so daß immer nur zu einer bestimmten Menge Carbid Wasser zuläuft. Die Entwickler sind vom Gasbehälter durch Wasserverschlüsse, die im Innern des Apparates angebracht sind, getrennt, so daß ein Rückströmen von Acetylen aus dem Gasbehälter nach dem geöffneten Entwickler nicht möglich ist.

2. Beim Einwurfsystem sind Carbid und Wasser ebenfalls in 2 voneinander getrennten Behältern untergebracht (Abb. 74). Um Acetylen zu erzeugen, muß man eine bestimmte Menge Carbid in eine bestimmte Wassermenge einwerfen oder einfallen lassen. Infolge des vorhandenen Wasserüberschusses macht sich bei diesem System eine unzulässige Wärmeentwicklung während der Zersetzung des Carbides im allgemeinen nicht bemerkbar. Die einfallende Carbidmenge wird auf einmal zersetzt, so daß eine Nachvergasung nicht auftritt. Das erhaltene Acetylen ist verhältnismäßig arm an Verunreinigungen, doch muß sorgfältig darauf geachtet werden, daß die sog. toten Räume in solchen Apparaten auf das unentbehrliche Mindestmaß beschränkt sind, da aus ihnen die Luft nur durch besondere Maßnahmen zu vertreiben ist.

Abb. 74 stellt die Grundform des Einwurfsystems dar. Das im Carbidbehälter *c* lagernde Carbid kann durch Zurückziehen des Schiebers *b*, der für gewöhnlich Carbidbehälter *c* und Entwickler *a* trennt, in das Entwicklerwasser einfallen. Das entwickelte Acetylen wird durch Leitung *e* entnommen. Der Carbidbehälter wird durch eine Klappe *d* geschlossen, ehe der Schieber *b* zurückgezogen wird. In dieser Ausführungsart wäre der Apparat in der Praxis nicht ohne weiteres brauchbar. Durch die Zeichnung soll lediglich das Prinzip des Systems gekennzeichnet werden.

Obgleich dieses System theoretisch als das beste bezeichnet werden muß, stehen den erwähnten Vorzügen mancherlei Nachteile gegenüber. Infolge der vorhandenen großen Wassermenge tritt ein Acetylenverlust ein, da 1 *Vol.* Wasser ungefähr das gleiche Volumen Acetylen auflöst. Weiterhin ist die Erreichung eines gleichmäßigen Carbideinfalls ohne Störung bei automatischen Apparaten, wie sie hauptsächlich für kleinere Beleuchtungs- und für Schweißanlagen angewendet werden, nur durch Verwendung feinkörnigen Carbides von etwa 1—7 *mm* Korngröße zu erreichen. Bei Apparaten für Handbetrieb, wie sie besonders für große Anlagen (Zentralen, Fabriken für gelöstes Acetylen u. s. w.) in Frage kommen, fällt dieser Nachteil jedoch weniger ins Gewicht. Der Gasbehälter bei diesem System muß selbstverständlich die ganze auf einmal entwickelte Acetylenmenge aufnehmen können.

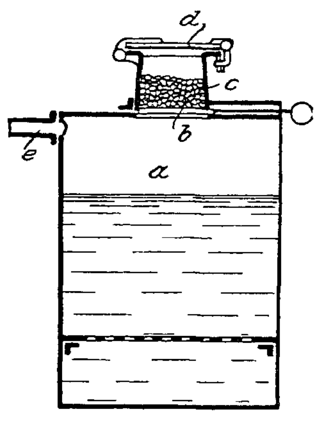


Abb. 74. Grundform des Einwurfsystems.

Schließlich können jedoch auch bei Apparaten nach diesem System Gefahrenmomente (starke Wärmeentwicklung, unfreiwillige Zersetzung des Carbids und des Acetylens u. ä.) dann entstehen, wenn verabsäumt wird, das Entwicklerwasser entsprechend der bereits vergasten Carbidmenge rechtzeitig zu erneuern. Um ein Vergasen in Kalkrückständen möglichst zu verhindern, verlangen die Behörden die Anordnung von Siebböden, Spüleinrichtungen oder Rührvorrichtungen in Entwicklern, in denen die Gefahr besteht, daß unzersetztes Carbid vom Kalkschlamm umgeben wird, um dadurch solches Carbid vor dem Entschlammen zur Vergasung zu bringen. Das kommt besonders in Betracht bei Einfallapparaten, in welchen Carbid von mehr als 1—7 *mm* Körnung vergast wird. In großem Umfange wird dieses System außer für große Anlagen, die mit Handelscarbid 25—80 *mm* arbeiten, neuerdings für Apparate zu Schweißzwecken angewendet. In den meisten Fällen wird bei diesen Apparaten der Einfall des feinkörnigen Carbides (1—3 oder 4—7 *mm* Körnung) durch eine im Innern des Apparates angebrachte Beschickungswanne oder ein Kegel- oder Tellerventil geregelt, welche selbst durch den steigenden oder sinkenden Gasbehälter gesteuert werden.

Neuerdings hat man festgestellt, daß bei der bisher für Einfallapparate allgemein üblichen Bauart der sog. tote Raum, d. h. der Raum des Entwicklers, welcher nicht mit Wasser gefüllt ist (Betriebsraum), deshalb eine Gefahrenquelle bilden kann, weil sich in den Ecken und Winkeln dieses Raumes solche Luftmengen festsetzen können, daß sie mit dem gebildeten Acetylen explosible Gemenge bilden, welche eine Explosion auslösen können, sobald ein Zündfunke hinzukommt. Die Möglichkeit der Entstehung eines solchen ist zwar nicht groß, kann aber beim Zusammentreffen ungünstiger Umstände, z. B. durch Aneinanderschlagen einzelner größerer Carbidstücke beim Einfall, durch Glühendwerden von Carbidstaub u. a. m., entstehen und ist ohne Zweifel in der Praxis wiederholt entstanden, ohne daß man die Ursache einer so ausgelösten Explosion richtig erkannte. Die Gefahr wächst bei solchen Apparaten, bei welchen der Eintritt größerer Luftmengen in den Entwickler bei der jedesmaligen Neubeschickung mit Carbid und beim Entschlammen unvermeidlich ist. Dieser Erkenntnis entsprechend werden neuerdings Einfallapparate in den Handel gebracht, bei denen durch geeignete Füllvorrichtungen das Eindringen von Luft bei der Carbidbeschickung vermieden und dem Entwickler eine

Form gegeben wird, bei welcher die toten Räume auf ein Mindestmaß beschränkt werden. In eigenartiger Weise hat die Firma KELLER & KNAPPICH in Augsburg die verschiedenen Möglichkeiten zur Bildung explosibler Luft-Acetylen-Gemenge in ihrem Einfallapparat Baldur vermieden, wobei sie den größten Teil der Luft vor der ersten Beschickung mit Carbid durch Einleiten von Acetylen vertreibt, das einem kleinen Hilfsentwickler entnommen wird. Von diesem Apparat sind in der Abb. 75 und 76 ortsfeste Acetylenentwickler des Baldur-Systems mit Zubehörteilen dargestellt.

In Abb. 75*a* sind die durch schraffierte Linien angedeuteten schädlichen Räume durch Ausgießen mit einer nachträglich erhärtenden Masse, wie Beton od. dgl., vollständig beseitigt. Der verbleibende Betriebsraum, welcher zur Aufnahme des Carbides und der Fördereinrichtung dient, verläuft nach oben steigend, so daß eine vollkommene Entlüftung sicher möglich ist. Das Entlüftungsacetylen wird bei der ersten Inbetriebsetzung von einem Hilfsentwickler an der tiefsten Stelle des Betriebsraumes eingeleitet, das explosible Acetylen-Luft-Gemisch an der höchsten Stelle 17 abgeführt.

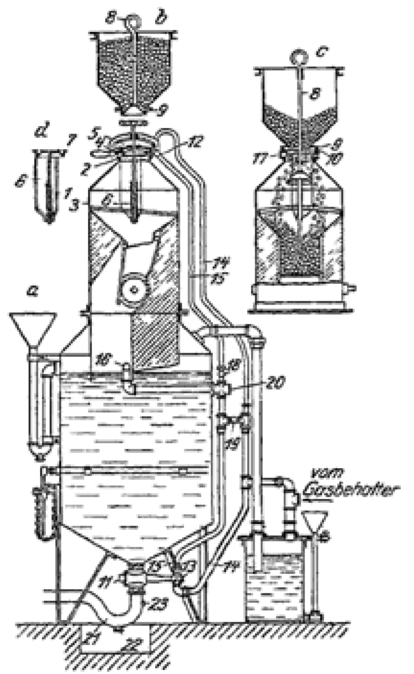


Abb. 75. Baldur-Apparat neuerer Bauart nebst Zubehörteilen von KELLER & KNAPPICH, G. M. B. H., Augsburg, ohne tote Räume.

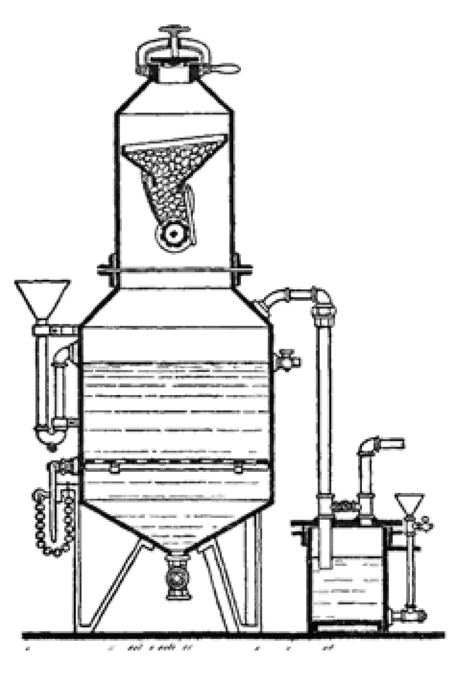


Abb. 76. Längsschnitt durch einen Baldur-Entwickler alter Bauart mit schädlichen Räumen von KELLER & KNAPPICH, Augsburg.

a Längsschnitt durch einen Entwickler neuester Bauart mit beseitigten schädlichen Räumen, Carbidfülleinrichtung, zwangläufiger Entlüftung und Zuleiten von Acetylen bei der Entschlammung; *b* Carbidfüllgefäß; *c* Carbideinfüllvorrichtung im geöffneten Zustand bei der Carbidbeschickung; *d* Carbidfülleinrichtung, fertig zum Einsetzen in den Entwickler.

Im Betriebe erfolgt die Zuleitung des Acetylens bei der Carbidbeschickung und Entschlammung vom Gasbehälter aus durch die Hähne 12 und 13, welche mit dem Carbidbehälterdeckel 5 und mit dem Schlammhahn 11 gleichzeitig geöffnet und geschlossen werden, zwangläufig.

Die Wirkung der Carbideinfüllvorrichtung ist ebenfalls zwangläufig, wodurch erreicht wird, daß der Carbidbehälterraum nur während des Carbideinfalles mit der Atmosphäre in Verbindung steht. Das Ventil 7 wird mit der im Carbidfüllgefäß angebrachten Ventilstange 8 durch Niederstoßen derselben geöffnet und schließt sich nach beendigter Carbidbeschickung wieder selbsttätig. Dadurch wird der Lufteintritt auf ein Mindestmaß beschränkt bzw. vollständig vermieden.

Eine vollkommene Entlüftung war bei dem in Abb. 76 dargestellten Entwickler älterer Bauart infolge der nach oben sackartig geschlossenen Lufttaschen nicht möglich. Hier nimmt der Betriebsraum, der zur Aufspeicherung des Carbides und zur Unterbringung der Carbidfördereinrichtung dient, von dem gesamten über dem Entwicklerwasser liegenden Luftraum etwa 40% ein, während nicht weniger als rund 60% auf den schädlichen (sog. toten) Raum entfallen.

Mit den in den Abb. 75*a*–*d* dargestellten und beschriebenen sicherheitstechnischen Einrichtungen werden die schädlichen Räume hinreichend beseitigt, so daß die Bildung gefährlicher Acetylen-Luft-Gemische und dadurch mögliche Explosionen zwangläufig verhindert werden. Mit den Einrichtungen können auch bestehende Entwickler beliebiger Bauart ausgestattet werden.

3. Das **Berührungssystem** arbeitet nach gleichen Grundsätzen wie der sog. KIPPsche Gasentwicklungsapparat. Man unterscheidet 3 verschiedene Ausführungsarten: Verdrängungs-, Spül- und Tauchsystem.

Unter **Verdrängungssystem** versteht man einen nach dem Berührungssystem konstruierten Apparat, in welchem das Carbid in besonderen Patronen außerhalb des Gasbehälters untergebracht ist und der Gasbehälter vom Entwickler (Patronen) durch Wasserabschluß getrennt ist.

Unter **Spülsystem** versteht man einen nach dem Berührungssystem konstruierten Apparat, bei welchem das Carbid in einem an der Decke der Gasbehälterglocke hängenden Korb untergebracht ist, und bei welchem der Wasserspiegel unter der Glocke abwechselnd so steigt und fallt, daß beim Steigen eine Berührung des Wassers mit Carbid stattfindet, während beim Fallen das nicht vergaste Carbid über der Wasseroberfläche hängt. Dies wird in der Regel nur bei Apparaten mit feststehendem Gasbehälter ausgeführt. Dieses System wird zu Unrecht gelegentlich auch als Verdrängungssystem bezeichnet.

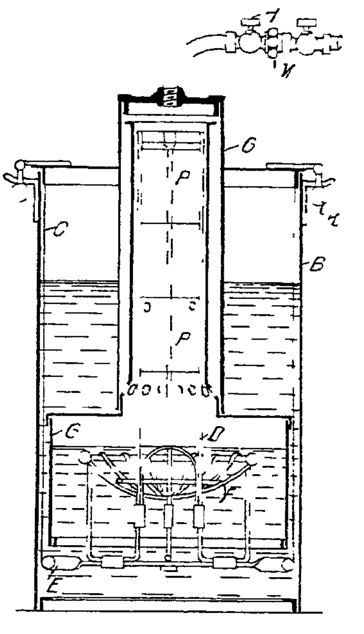


Abb. 77. Acetylenapparat nach dem Berührungssystem Beagidapparat der BOSNISCHEN ELEKTRIZITÄTS-A.-G., Lechbruck.

Unter **Tauchsystem** versteht man einen nach dem Berührungssystem gebauten Apparat, in welchem das Carbid in einem Behälter untergebracht ist, der sich unterhalb der Glockendecke befindet, so daß beim jedesmaligen Sinken des Gasbehälters ein Teil des Carbids mit dem Spiegel des Entwicklerwassers in Berührung kommt.

Der Bau von Apparaten nach dem Berührungssystem ist sehr verlockend, da man mit kleinen Ausführungsarten in scheinbar einfachster Weise große Mengen Acetylen erzeugen kann. Es gehört aber viel Sachkunde dazu, um die erheblichen Mängel, welche diesem System anhaften können, zu vermeiden. Als solche Mängel seien genannt: zu hohe Wärmeentwicklung, Zersetzungserscheinungen, starke Verunreinigung des Acetylens, starke Nachvergasung, die unter Umständen bis zur völligen Ausvergasung des in dem Apparate aufgespeicherten Carbides führen kann. Es ist aber gelungen, brauchbare Ausführungsarten dieses Systems mit voller Ausnutzung seiner Vorzüge zu schaffen. Die neueren Ausführungsarten, insbesondere nach dem Verdrängungs- und dem Spülsystem, verdienen vom Standpunkte der Wirtschaftlichkeit und der Sicherheit Beachtung. Seit langen Jahren in steigender Benutzung ist die Ausführungsart des Spülsystems mit Carbidpatronen, welche unter der Bezeichnung „**Beagid**" eingeführt sind. Es ist nämlich gelungen, aus feinkörnigem Carbid unter Zusatz geeigneter Bindemittel Carbidpatronen mit verhältnismäßig großer Haltbarkeit, Festigkeit und sehr geringer Nachvergasung herzustellen (Beagidpatronen). Apparate mit solchen Patronen dürfen mit Genehmigung der Behörden auf Grund voraufgegangener Betriebsprüfung des Typs bei einer Carbidfüllung bis zu 2 *kg* auch in bewohnten Räumen aufgestellt werden (Abb. 77).

Der Apparat besteht aus dem Wasserbehälter *B*, dem Patronengestell *D* mit den in *E* beweglichen Scharnierstangen *C* und dem Auffangekorb *F*. In das Patronengestell *D* werden die Patronen *P* eingestellt und darüber die Gasglocke *G*, welche gleichzeitig durch die Scharnierstangen *C* des Gestells gehalten wird, gestülpt. Das Ganze wird in den Behälter *B* eingesetzt, mit den Kugelscharnieren *K* daran befestigt und nun der Behälter *B* fast völlig mit Wasser gefullt. Durch Öffnen des Hahnes *H* entweicht zuerst die Luft, während gleichzeitig das Wasser an die untere Patrone herantritt und Acetylen entwickelt. Wird Hahn *H* geschlossen, so drückt das nachentwickelte Acetylen das Wasser von der Patrone fort. Auffangekorb *F* dient dazu, etwa abbröckelnde Patronenstückchen aufzuhalten.

Verwendet wird schließlich das Berührungssystem auch für Kleinbeleuchtungsapparate (Automobilscheinwerfer) und für sog. Sturmfackeln, welche nur im Freien aufgestellt werden, wobei also die Nachvergasung in sicherheitstechnischer Hinsicht nicht so sehr ins Gewicht fällt.

Acetylenapparate müssen entweder in einem besonderen Apparatehaus oder im Freien unter genau vorgeschriebenen Bedingungen aufgestellt werden. In Deutschland gestattet man jedoch die Aufstellung gewisser Apparate zur Erzeugung von Acetylen, das ausschließlich für technische Zwecke (autogene Metallbearbeitung) benutzt werden soll, auch in Arbeitsräumen, jedoch nur, nachdem der Typ des betreffenden Apparates ausdrücklich von einer behördlichen Aufsichtskommission — dem Deutschen Acetylenausschuß — dafür zugelassen ist, was wiederum nur auf Grund einer vorausgegangenen Betriebsprüfung erfolgen darf. In solchen Apparaten darf der Carbidbehälter keinesfalls Raum für mehr als 10 *kg* Carbid gewähren. Ferner darf die Möglichkeit eines Austritts größerer Mengen von Acetylen aus dem Apparat in den Aufstellungsraum nicht gegeben sein. Der Apparat muß weiter entweder mit Vorrichtungen versehen sein, die ein gefahrloses Nachfüllen von Carbid während des Betriebes gestatten, oder mit solchen, die ein Öffnen des Carbidbehälters während des Betriebes oder bei gefülltem Gasbehälter verhindern. Außerdem müssen diese Apparate mit einer geprüften Wasservorlage versehen sein, durch welche ein Rücktritt von Sauerstoff aus dem Schweißbrenner nach dem Apparat hin aufgehalten und abgeleitet wird.

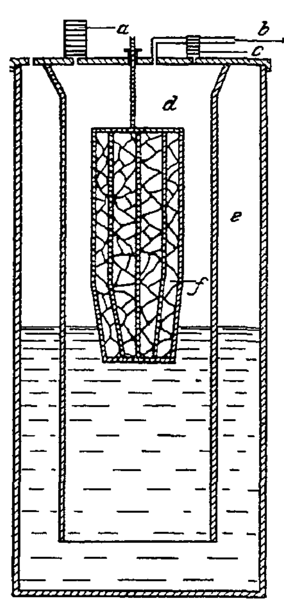


Abb. 78. Grundform eines Acetylenhochdruckentwicklers nach dem Verdrängungssystem.

Mit dem Inkrafttreten der jetzt gültigen Acetylenverordnung (1924) ist in Deutschland auch der Gebrauch sog. Acetylenhochdruckentwickler gestattet. Man versteht darunter Apparate, deren höchstzulässiger Betriebsgasdruck mehr als 2000 *mm* Wassersäule beträgt. In Deutschland ist die höchstzulässige Grenze dieses Druckes durch Beschluß des Deutschen Acetylenausschusses vom 1. Dezember 1925 auf 1,0 *Atü.* (d. i. *Atm.* Überdruck) festgesetzt worden. Für Acetylenhochdruckentwickler, welche vor dieser Zeit zugelassen worden sind, durfte der höchstzulässige Betriebsgasdruck bis auf 1,5 *Atü.* steigen.

Die bis jetzt in Deutschland konstruierten Acetylenhochdruckentwickler zeichnen sich vor den Mittel- bzw. Niederdruckentwicklern durch verhältnismäßig kleine Ausdehnung besonders aus. Diese Apparate besitzen weder eine bewegliche Gasglocke, noch wird bei ihnen das Wasser bei der Entwicklung von Acetylen so nach oben verdrängt, daß der Druck durch die verdrängte Wassersäule gebildet wird. Sie sind vollständig geschlossene Behälter. Der Druck in ihnen bildet sich dadurch, daß sich das entwickelte Acetylen nicht ausdehnen kann, sondern zusammengepreßt wird. Abb. 78 veranschaulicht das Prinzip eines solchen Entwicklers nach dem Verdrängungssystem, der drucklos ist.

Der Carbidkorb taucht eine bestimmte Tiefe in das Entwicklerwasser ein. Es entwickelt sich Acetylen, welches zunächst den oberen Teil des Innenbehälters ausfüllt. Ist hier genügend Druck vorhanden, so wird im Innenbehälter das Wasser zurückgedrängt. Es steigt somit in dem Außenbehälter hoch. In dem Außenbehälter über dem Wasser ist am Anfang des Betriebes Luft vorhanden. Diese wird durch das Aufsteigen des Wassers zusammengepreßt. Steigt nun durch die Entwicklung der Druck im Innenraum auf 1,0 *Atü.*, so setzt die Tätigkeit des Sicherheitsventils ein. Es läßt dann das überschüssige Acetylen in den Aufstellungsraum. Das Sicherheitsventil muß so gebaut sein, daß

a) die Bohrungen sich durch eindringende Schlammteilchen auch unter außergewöhnlichen Verhältnissen nicht verstopfen können,

b) die lichte Weite der Bohrungen so groß bemessen ist, daß sämtliches im Höchstfalle sich entwickelnde Acetylen bei einem bestimmten Überdruck, hier 1,0 *Atü.*, durch die Bohrungen entweichen kann, ohne daß eine weitere Drucksteigerung eintritt.

Ein noch an dem Apparat angebrachtes Manometer zeigt den jeweiligen Druck am Apparat an. Die Apparate müssen so konstruiert sein, daß die Gasentwicklung bei 0,9—1,0 *Atü.* vollständig aufgehört hat; denn jede Menge Acetylen, welche bei diesem Druck durch das Sicherheitsventil entweicht, gilt als Übergas. Beträgt die Übergasmenge in 1ʰ mehr als 3 *l*, so wird ein solcher Apparat in Deutschland nicht zugelassen.

Abb. 79 zeigt einen Hochdruckapparat nach dem Schubladensystem. Sie stellt den Hochdruckentwickler Nordgas der Nordgas-A.-G., Hamburg, dar. Er besteht aus 2 vollständig geschlossenen Behältern *a* und *g*, von denen der Behälter *a* als Entwickler und der Behälter *g* als Ausgleichbehälter ausgebildet ist. In dem Behälter *a* sind unten die Retorten *b* bzw. Entwicklungskammern eingebaut. Diese Retorten werden mittels Deckel, Spannbügel und Spannschraube geschlossen und sind mit 1 bzw. 2 Schubladen versehen.

Der Entwickler *a* ist oben mit einem durch aufgebauten Reiniger geschlossen gehaltenen Füllschacht bzw. Gassammler *c* versehen, in den das Gas durch ein Schwimmerventil eintritt. Ein auf das Rohr *e* aufgesetztes Rückschlagventil e^1 verhindert den Gasrücktritt beim Öffnen der Retorte, und durch die Schutzhaube e^2 wird vermieden, daß beim erstmaligen Füllen durch das Rohr *e* Wasser in die Retorte gelangt. Das Schwimmerventil wird geschlossen, sobald der Wasserspiegel eine bestimmte Höhe erreicht hat. Hierdurch wird vermieden, daß beim Verbrauch der ganzen Gasmenge etwa Wasser aus dem Apparat in die Gasleitung getrieben wird.

Der Wasserzufluß zur Retorte *b* wird durch ein im oberen Teil des Behälters *a* angeschlossenes Rohr *d* bewirkt, und dieses Rohr *d* kann durch einen Hahn d^1 abgesperrt werden. Der oberen Mündung des Rohres *d* ist im Innern des Behälters *a* eine kleine Kammer *h* vorgelagert, die durch ein Rohr *i* mit der Gashaube *c* in Verbindung steht. Hierdurch wird erreicht, daß bei einem den Arbeitsdruck überschreitenden Gasdruck sofort der kleine in der Kammer *h* vorhandene Wasserspiegel gesenkt wird, um die Wasserzufuhr in das Rohr *d* zu unterbrechen, während darauf nach und nach erst der übrige Wasserspiegel des Behälters *a* gesenkt wird.

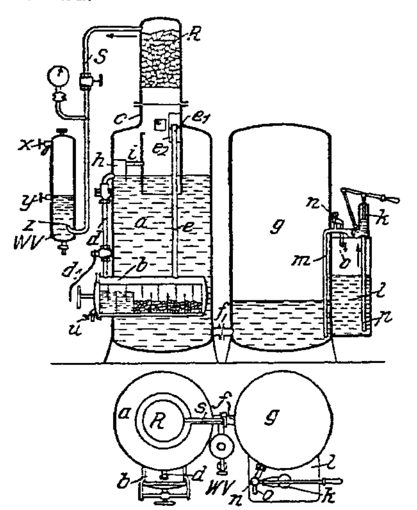


Abb. 79. Hochdruckentwickler nach dem Schubladensystem der Nordgas-A.-G., Hamburg.

Unten in der Nähe des Bodens ist der Behälter *a* durch ein kurzes Rohr *f* mit dem Ausgleichbehälter *g* verbunden, der ebenfalls vollkommen geschlossen ist und zur Aufnahme des aus dem Behälter *a* verdrängten Wassers dient. Dabei ist die Einrichtung so getroffen, daß bei vollständig geschlossenem Behälter *g* schon beim Einfüllen des Wassers durch den Füllschacht *c* die im oberen Teil des Behälters *g* befindliche Luft zusammengepreßt wird, und durch dieses Luftpolster wird ein vollständig konstanter Gasdruck erzielt.

Sicherheitsvorrichtung. Der Behälter *a* oder auch der Behälter *g* ist mit einem Sicherheitsventil *n* versehen, welches aber nicht an den Gasraum, sondern vermittels eines Tauchrohres *m* an den Wasserraum angeschlossen ist. Bei einem Überdruck, der übrigens auch durch das am Rohr *S* sitzende Manometer angezeigt wird, kann also nur etwas von dem Druckwasser entweichen, bis der Ausgleich wiederhergestellt ist. Die Wasserfüllung erfolgt bei der ersten Inbetriebnahme durch den zu diesem Zweck geöffneten Füllschacht *c*, während dieser im laufenden Betrieb geschlossen bleibt. Die weitere Nachfüllung erfolgt darauf durch eine anmontierte Pumpe *k*, die aus einem offenen Behälter *l* durch das Saugrohr *p* Wasser ansaugt. Diesem Behälter *l* wird auch das durch das Sicherheitsventil *n* entweichende Wasser durch das Ablaufrohr *o* zugeleitet. Diese Maßnahmen gewährleisten einen konstanten Gasdruck bei unbedingter Sicherheit gegen Gasverluste. Damit das Acetylen nicht durch das Rohr *d* in die Kammer *h* tritt, ist eine Rückschlagkappe angeordnet.

Zugelassen werden solche Apparate nur, nachdem der Typ unter erschwerenden Bedingungen einer Betriebsprüfung unterzogen ist und sich dabei herausgestellt hat, daß allen, vom sicherheitstechnischen Standpunkte zu stellenden Forderungen weitestgehend entsprochen wird. Besteht der Typ die Prüfung, so ist die Aufstellung und Benutzung der genau nach dem geprüften Typ gebauten Apparate auch in Arbeitsräumen gestattet.

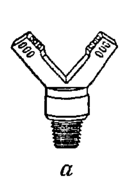
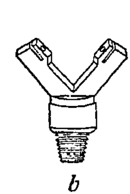
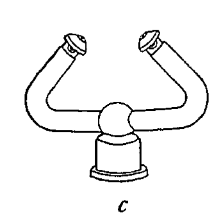
Acetylenbrenner. Für Beleuchtungszwecke benutzt man offene und Glühlichtbrenner. Während die Leuchtkraft für Glühlicht zum großen Teil vom Glühkörper abhängt, ist sie bei offenen Brennern von ihrem Verbrauch an Acetylen abhängig.

Die gebräuchlichsten offenen Brenner haben 10, 12, 15, 20 und 25 *l* Stundenverbrauch. Es kommen aber auch andere Größen in den Handel, z. B. mit 60 und 100 und andererseits auch solche mit nur 2 *l* Stundenverbrauch. Die letzteren finden z. B. Verwendung für Bergwerkslampen. Bei Dauerprüfungen, welche ich anstellte, haben sie sich trotz des geringen Gasverbrauchs bewährt; so brannten sie über 2000ʰ ohne jede Störung. Bei den offenen Brennern muß man unterscheiden

zwischen solchen für Acetylen und solchen für Acetylen-Luft-Gemische. Zu den ersten gehören die Strahlen(Loch-)brenner und die Schnittbrenner, die jedoch nur für kleinere Lampen Verwendung finden, da bei ihnen leicht ein Verrußen eintritt. Für Acetylen-Luft-Gemische gibt es 2 grundsätzlich verschiedene Ausführungsarten von Brennern. Beim BILLWILLER-Prinzip ist der eigentlichen Brenneröffnung noch eine durchbohrte Platte vorgelagert, über welcher die Flamme schwebt. Beim DOLAN-Prinzip geht dagegen der Gasstrahl durch eine Erweiterung im Brennerkopf (Vorkammer), die mit der äußeren Luft in Verbindung steht (Abb. 80). Beide Ausführungsformen bezwecken, ein Acetylen-Luft-Gemisch herzustellen und dieses zur Verbrennung zu bringen. Da durch die Luftzuführung eine Kühlung des Brennerkopfes stattfindet, neigen diese Brenner weniger zur Verrußung.

Der Einführung des Acetylenglühlichts standen zuerst große Schwierigkeiten entgegen, weil das Acetylen-Luft-Gemisch, welches die entleuchtete Flamme liefert, explosiv ist. Es ist aber trotzdem gelungen, gut funktionierende Acetylenglühlichtbrenner herzustellen. Ihre Konstruktion beruht auf dem Bunsenbrennerprinzip; jedoch muß auf Erzielung eines stets gleichen Acetylen-Luft-Gemisches sowie auf Kühlung des Brenners geachtet werden, da sonst leicht ein Zurückschlagen der Flamme erfolgt. Man erreicht dies dadurch, daß man die Mischung der Luft mit dem Acetylen erst oberhalb der Brennerdüse erfolgen läßt, das Brennerrohr oberhalb der Düse einschnürt und Drahtsiebe einschaltet.

Noch größer waren die Schwierigkeiten bei der Konstruktion von hängenden Acetylenglühlichtbrennern; hier machte sich die Eigenschaft des Acetylens, bei höherer Temperatur leicht teerige Polymerisationsprodukte zu bilden, welche die Düsen des Brenners verstopfen, noch leichter bemerkbar. Doch auch hier ist es gelungen, durch geeignete Konstruktionen die abziehenden heißen Verbrennungsgase möglichst schnell abzuleiten und dadurch brauchbare Brenner für Acetylenhängeglühlicht herzustellen.

a *b* *c* *d*

Abb. 80. *a* Doppelbrenner nach dem DOLAN-Prinzip; *b* Doppelbrenner nach dem BILLWILLER-Prinzip; *c* Doppelbrenner nach dem DOLAN-Prinzip; *d* Brenner ohne Luftzuführung (Einlochbrenner).

Bei der Verwendung des Acetylens zu Beleuchtungszwecken ist meist eine gute Reinigung durchaus notwendig. Vor allem gilt dies für Acetylenglühlicht, da die im Acetylen vorhandenen Unreinigkeiten sehr schnell die Glühkörper zerstören. Bei offenen Brennern ist jedenfalls in geschlossenen Räumen eine Reinigung erforderlich, da die Verbrennungsprodukte der Verunreinigungen des Acetylens leicht Nebel bilden und die Atmungsorgane reizen.

Reinigung des Acetylens. Man reinigt das Rohacetylen, indem man es durch geeignete Massen streichen läßt. Eine wirksame Reinigungsmasse soll imstande sein, die Verunreinigungen des Rohacetylens bis auf geringe Reste zurückzuhalten, ohne das Gas selbst anzugreifen. Als Verunreinigungen, welche unschädlich gemacht werden müssen, kommen vornehmlich in Betracht: Phosphorwasserstoff, Schwefelwasserstoff und Ammoniak. Je nach ihrer Wirkungsweise unterscheidet man Reinigungsmassen, welche oxydierend wirken, und solche, welche die Verunreinigungen ausfällen. Als Oxydationsmittel haben sich bewährt: Chlor in Form von Chlorkalk, Chromsäure, ferner sind dafür vorgeschlagen: Braunstein, Eisenoxychlorid u. a. Bei Verwendung von Chlorkalk ist es notwendig, Zusätze zu machen, um die Entstehung freien Chlors zu verhindern. Dazu benutzt man Kalkhydrat und chromsaure Salze. Die letzteren haben noch den Vorteil, daß sie neben der Wirkung, das freie Chlor zu binden, auch noch die

reinigende Wirkung unterstützen. Eine andere Reinigungsmasse enthält nur Chromsäure oder Schwefelsäure und ein chromsaures Salz; wieder eine andere enthält Eisenoxychlorid unter Zusatz verschiedener Katalysatoren. Letztere läßt sich durch einfaches Luftdurchsaugen regenerieren und deshalb mehrere Male benutzen. Auf dem Prinzip der Ausfällung der Verunreinigungen beruht eine Reinigungsmasse, welche die sauren Eisen-, Kupfer- oder Quecksilbersalze als wirksamen Bestandteil enthält. Um ein Neutralisieren dieser sauren Salze durch das im Rohacetylen vorhandene Ammoniak zu verhindern, wird der Masse freie Salzsäure zugesetzt. Damit nun mitgerissene Salzsäuredämpfe zurückgehalten werden, muß das Gas noch durch Kalk geleitet werden. Auch diese Masse läßt sich durch Luftdurchleiten regenerieren.

Außer den vorgenannten Mitteln hat man noch eine Reihe anderer Substanzen für Reinigungsmassen benutzt, doch haben diese in die Praxis keinen Eingang gefunden. Wesentlich ist, daß die Reinigungsmassen dem durchgeleiteten Acetylen eine große Oberfläche bieten. Man erreicht dies dadurch, daß man sie porös macht oder eine poröse Masse als Träger der wirksamen Substanz nimmt.

Zu den durch Oxydation wirkenden Reinigungsmassen gehören unter anderen Acagin, Puratylen und Griesogen, deren reinigende Wirkung auf Chlorkalk beruht, ferner Heratol, dessen reinigendes Prinzip Chromsäure ist, und Katalysol, welches Eisenoxychlorid, Kupfersalze, Braunstein, Quecksilbersalze enthält.

Zu jenen Reinigungsmassen, welche die Verunreinigungen ausfällen, gehört Frankolin, dessen wirksamer Bestandteil Kupferchlorür in salzsaurer Lösung ist.

Eine der verbreitetsten Reinigungsmassen, das vorerwähnte Heratol, wird nach F. ULLMANN in folgender Weise hergestellt: 20 *kg* Natriumbichromat werden in 25 *l* Wasser aufgelöst, wozu 15 *l* *konz.* Schwefelsäure 65° Bé langsam unter Rühren hinzugefügt werden. Die erkaltete Lösung wird hierauf in einer Mischtrommel mit 30—35 *kg* Kieselgur innig gemischt, wobei ein fast trockenes staubförmiges Pulver erhalten wird, das direkt gebrauchsfähig ist.

Je nach der Menge der Verunreinigungen im Rohacetylen kann man mit 1 *kg* guter Reinigungsmasse 10—40 m^3 Acetylen so weit reinigen, daß es von der Hauptmenge seiner Verunreinigungen befreit ist und nur noch praktisch bedeutungslose Spuren davon enthält. Dazu ist aber erforderlich, daß das Acetylen hinreichend lange mit der Reinigungsmasse in Berührung bleibt, was in der Praxis leider nur selten der Fall zu sein pflegt, da es an den nötigen Vorschriften dafür fehlt und der Praktiker vielfach nicht das nötige Verständnis für die Bedingungen einer ausreichenden Reinigung besitzt. Für jede Reinigungsmasse sollte von dem Hersteller eine bestimmte Größe des Reinigers nach Leistung und Größe des zugehörigen Acetylenapparates vorgeschrieben werden.

Bei einem Wechsel der Reinigungsmassen in demselben Reiniger ist dieser sorgfältig von der zuerst benutzten Masse zu befreien, da das Vermischen von Massen verschiedener Gruppen zu großen Unzuträglichkeiten führen kann; z. B. können Acagin und Heratol beim Vermischen freies Chlor entwickeln, das beim Öffnen des Reinigers Anlaß zu Explosionen sein kann.

Analyse. Das Acetylen wird nachgewiesen durch ammoniakalische Lösungen von Kupferoxydsalzen, die durch Hydroxylamin entfärbt sind. Sobald Spuren von Acetylen mit dieser Lösung zusammengebracht werden, entsteht eine Rotfärbung durch Acetylenkupfer. Im allgemeinen jedoch erstreckt sich die Analyse des Acetylens auf die Feststellung der Verunreinigungen. Die auf S. 152 genannten Verunreinigungen — Phosphorwasserstoff, Schwefelwasserstoff und Ammoniak — sind in jedem Rohacetylen vorhanden; ihre Menge schwankt je nach der Art der Entwicklung des Acetylens, u. zw. für Phosphorwasserstoff zwischen 0,01 und 0,05%, für Schwefelwasserstoff zwischen 0,001 und 1,5%, für Ammoniak von 0,02 bis 2,9%. Als Kriterium für die Verunreinigung des Rohacetylens gilt der Gehalt an Phosphorwasserstoff, u. zw. soll dieser höchstens 0,04 *Vol.-%* betragen. Zahlreiche Untersuchungen in der Untersuchungs- und Prüfstelle des Deutschen Acetylenvereines zeigen, daß schon seit Jahren kaum ein Handelscarbid vorkommt, das diesen Bedingungen nicht entspricht, während um die Jahrhundertwende in einer ganzen Reihe von Fällen 1 bis 1,8 *Vol.-%* Phosphorwasserstoff im Rohacetylen gefunden wurden. Phosphorwasserstoff wird nachgewiesen, indem man das vom Schwefelwasserstoff befreite Rohacetylen durch salzsaure Quecksilberchloridlösung leitet. Schwefelwasserstoff weist man durch Bleiacetatlösung nach. Eine einfache qualitative Methode, das Acetylen in der Praxis auf seine Reinheit zu prüfen, besteht darin, daß man einen Filterpapierstreifen mit Silbernitratlösung tränkt und das Acetylen einige Sekunden dagegen strömen läßt. Je nach dem Gehalt an Phosphorwasserstoff färbt sich das Papier mehr oder weniger braun oder auch schwarz.

Quantitativ werden sowohl Phosphorwasserstoff als auch Schwefelwasserstoff bestimmt, indem man entweder das Acetylen oder die aus ihm stammenden Verbrennungsgase durch eine Lösung von Natriumhypochlorit oder -hypobromit leitet und in ihr die gebildete Phosphorsäure bzw. Schwefelsäure bestimmt (LUNGE, CEDERCREUTZ, *Ztschr. angew. Chem.* **1897**, 651). Ammoniak wird durch Säure von bekanntem Gehalt absorbiert und die Menge der verbrauchten Säure bestimmt.

Verwendung. Als in Deutschland im Jahre 1895 das technische Carbid und die Schönheit der offenen Acetylenflamme bekannt wurden, glaubte man zumal angesichts seiner einfachen Darstellungsweise in weiten Kreisen, das Acetylen sei berufen, andere Beleuchtungsarten weitgehend zu verdrängen. Diese Hoffnungen sind nicht in Erfüllung gegangen, können auch aus wirtschaftlichen Gründen, insbesondere wegen der großen Vorteile der elektrischen Beleuchtung, niemals mehr in Erfüllung gehen. Für Einzelanlagen und zur Beleuchtung kleinerer Ortschaften hat sich das Acetylenlicht technisch zwar durchaus bewährt, doch nimmt die Acetylenbeleuchtung aus wirtschaftlichen Gründen immer mehr ab. Eine große Zahl von Explosionen brachte das Acetylen um die Jahrhundertwende in weiteren Kreisen in Mißkredit. Nachdem aber 1906 eine staatliche Kontrolle aller Acetylenanlagen eingeführt, auch brauchbare Normen für die Herstellung der Acetylenapparate geschaffen wurden, sind die vielen minderwertigen Apparate ausgemerzt und ist dementsprechend die Zahl solcher Explosionen stark zurückgegangen, zumal das Publikum inzwischen auch gelernt hat, mit dem Gase umzugehen. Außerordentlich große Verbreitung hat das Acetylen in der sog. Kleinbeleuchtung gefunden. Namentlich die Benutzung tragbarer Acetylenlampen in Bergwerken nimmt von Jahr zu Jahr in großem Umfange zu. Mit der Einführung der autogenen Metallbearbeitung (s. d.) ist dem Acetylen ein neues Anwendungsgebiet entstanden, da die Acetylen-Sauerstoff-Flamme sich in hervorragender Weise zum Schweißen und Schneiden der Metalle eignet. Auch für die Metallisierung mittels Gebläse ist das Acetylen allen andern Heizquellen weit überlegen[1]. Ein weiteres Verwendungsgebiet hat das Acetylen in der chemischen Industrie zur Herstellung gewisser Verbindungen gefunden. Erwähnt seien die Acetylenchlorverbindungen (s. d., Bd. **I**, 155) sowie der Acetaldehyd (s. d., Bd. **I**, 95).

Reines Acetylen findet neuerdings als Narkotisierungsmittel für chirurgische Zwecke unter der Bezeichnung Narcylen (C. H. BOEHRINGER SOHN, Niederingelheim) Verwendung. Wichtig ist absolute Reinheit des Gases, die durch intensive Reinigung mit Chromsäure (*D. R. P.* 406 636) erfolgt, s. auch *D. R. P.* 403 083. Für die Inhalation dient ein besonderer Apparat, aus dem man zuerst 40- später 60—70%iges Narcylen einatmen läßt. Über die Herstellung von Cupren aus Acetylen und Katalysatoren, s. Cupren, ebenda auch dessen Verwendung.

Durch Spaltung des Acetylens unter Druck mittels elektrischen Funkens wurden bis Ende 1912 in Friedrichshafen in einer großen Anlage Ruß und Wasserstoff gewonnen. Letzterer, der zur Füllung der Zeppelinluftschiffe diente, besaß eine Reinheit von 98 bis 99%. Das Hauptprodukt, der Ruß, war zwar von großer Reinheit, eignete sich aber wegen seiner physikalischen Eigenschaften nicht für alle Zwecke, so daß er nur beschränkten Absatz fand. Die Anlage wurde deshalb nach 2jähriger Betriebsdauer wieder aufgegeben, trotzdem das Spaltungsverfahren inzwischen technisch vorzüglich durchgebildet war. Seit einigen Jahren wird aber in Blankenburg bei Berlin wieder eine nach gleichen Grundsätzen gebaute Anlage zur Gewinnung von Acetylenruß mit anscheinend gutem, technischem und wirtschaftlichem Erfolg betrieben (Verfahren von MACHTHOLF). Zur Zeit (Juni 1927) befindet sich eine größere Anlage zur Rußgewinnung nach demselben Verfahren in Celle (Hannover) im Bau. In Canada soll neuerdings Acetylenruß hergestellt werden, indem man dem Acetylen vor der Spaltung ein oxydierendes Gas in solcher Menge beimischt, daß es zu einer vollständigen Verbrennung des Acetylens nicht ausreicht. Es erscheint mir jedoch recht zweifelhaft, ob eine solche Zumischung neben den zweifelsohne

---

[1] Autogene Metallbearbeitung. 1927, S. 136.

vorhandenen erheblichen Nachteilen hinreichend Vorteile vor dem MACHTHOLFschen Verfahren bietet.

Eine der bequemsten und zugleich sichersten Formen, in welchen das Acetylen Verwendung findet, ist die des „gelösten Acetylens“ (Dissousgas). Es kommt in Stahlflaschen in den Handel, wie andere verdichtete Gase. Da nämlich das komprimierte Acetylen bei zu hohem Druck (vgl. S. 142) explosibel wird, ist man gezwungen, ein anderes Verfahren zur Herstellung verdichteten Acetylens einzuschlagen.

Man füllt die Stahlflasche mit einer feinporösen Masse, welche mit Aceton getränkt wird. In diese so vorbereitete Flasche wird das sehr gut gereinigte und getrocknete Acetylen mittels eines Kompressors bei 12–15 *Atm.* eingedrückt. Das Aceton kann bei diesen Drucken ungefähr das 250–300fache seines eigenen *Vol.* an Acetylen auflösen, jedoch wird diese Löslichkeit durch Verunreinigungen des Acetylens stark beeinflußt. Obgleich eine Aceton-Acetylen-Lösung noch bei 10 *Atm.* Druck inexplosibel ist, kann bei höheren Drucken eine Zersetzung dieser Acetylenlösung dennoch eintreten; deshalb läßt man die Lösung durch eine poröse Masse aufsaugen. Durch die feinen Kanäle wird eine etwaige Explosion an der Fortpflanzung verhindert und bleibt auf den Ort des Entstehens beschränkt.

Mit dieser porösen Masse müssen die Stahlflaschen völlig ausgefüllt sein. An die vielen zu diesem Zweck in Vorschlag gebrachten oder zur Anwendung gelangten Füllstoffe, unter denen man feste (zementartige), elastische und Schüttmassen zu unterscheiden hat, sind bestimmte Mindestforderungen zu stellen. Diese Stoffe müssen in erster Linie die Übertragung einer explosionsartigen Zersetzung des Acetylens aufhalten. Weiter dürfen sie keine Hohlräume innerhalb der Flasche bilden, d. h. beim Gebrauch oder Transport nicht zusammensinken, und sie müssen auch sonst den Anforderungen des Transports entsprechen. Auf die erstgenannte Fähigkeit sind in der Chemisch-Technischen Reichsanstalt zu Berlin alle in Deutschland bisher in den Handel gebrachten Füllmassen in den letzten Jahren geprüft worden. Es dürfen seitdem nur noch solche Massen zur Füllung der Stahlflaschen benutzt werden, welche diese Prüfung durch Innen- und Außenzündungsversuche bestanden haben. Die Frage der Hohlraumbildung wird in der Reichsanstalt durch mechanische Beanspruchung der Massen in geeigneten Rüttel-, Stoß- und ähnlichen Maschinen klargestellt. Die heute allgemein in den Handel kommenden 40-*l*-Flaschen stehen unter 15 *atm.* Druck und enthalten rund 6 m^3 Acetylengas.

Versuche über den Einfluß von Verunreinigungen des Acetons auf seine Lösungsfähigkeit für Acetylen und seine allgemeine Brauchbarkeit ließen es als wünschenswert erscheinen, daß ein möglichst reines und wasserfreies Aceton benutzt wird.

Von besonderer Wichtigkeit ist es, dafür zu sorgen, daß die Ausströmungsorgane möglichst frei sind von Rost und Staub, da letztere schon bei Drucken von nur 1 *Atm.* unter sonst geeigneten Voraussetzungen Anlaß zur Selbstzersetzung des Acetylens geben könnten.

Der Inhalt einer Flasche für gelöstes Acetylen setzt sich ungefähr folgendermaßen zusammen:

Poröse Masse .	. 25 %	Raum für Ausdehnung	
Aceton	. 40 %	durch Wärme . . .	2,8 %
Acetylen	. 22,5 %	Freier Raum	9,7 %

In Deutschland waren bis Juli 1927 insgesamt 26 Anlagen zur Herstellung gelösten Acetylens im Betriebe. Ihre Zahl nimmt fortgesetzt zu.

Einen ungefähren Überblick über die Verwendung des Acetylens zur Beleuchtung und für die autogene Metallbearbeitung in Deutschland geben folgende Zahlen:

1912 wurden dafür rund 49 000 *t* Carbid verbraucht, 1926 dagegen 65 000 *t*. Dabei ist aber zu beachten, daß 1912 noch etwa 32 000 *t* Carbid lediglich für Beleuchtungszwecke Verwendung fanden, 1926 dagegen nicht viel mehr als rund 20 000 *t*. Während also der Carbidverbrauch für die Zwecke der autogenen Metallbearbeitung im Jahre 1912 rund 17 000 *t* betrug, war er bis 1926 auf 45 000 *t* angestiegen. Dabei bleibt noch zu beachten, daß man heute mit 1 m^3 Acetylen beim Schweißen wesentlich mehr leistet als 1912, weil damals das Schweißen mit der Acetylen-Sauerstoff-Flamme noch in den Kinderschuhen steckte.

Literatur: *a)* Bücher: NIK. CARO, Anleitung zur sicherheitstechnischen Prüfung und Begutachtung von Acetylenanlagen. Berlin 1902; Die Explosionsursachen von Acetylen. Aus „Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleißes“. Berlin 1906. — Deutscher Acetylenverein, Methoden zur Bestimmung der Gasausbeute aus Calciumcarbid. Halle a. S. 1900. — H. JAEGER und ULRICHS, Die Acetylenverordnung (ein ausführlicher, besonders empfehlenswerter Kommentar der deutschen Acetylenverordnung von 1923). Carl Marhold, Halle a. S. — F. LIEBETANZ, Calciumcarbid und Acetylen. Ihr Wesen, ihre Darstellung und Anwendung, für die Bedürfnisse der Praxis dargestellt. 3. Aufl., Leipzig 1909. — J. H. VOGEL, Handbuch für Acetylen. In Verbindung mit CARO und LUDWIG herausgegeben. Braunschweig 1904; Das Acetylen, seine Eigenschaften, seine Herstellung und Verwendung. 2. Aufl., Leipzig 1923; J. H. VOGEL und A. SCHULZE-ALTENBURG, Carbid und Acetylen als Ausgangsmaterial für Produkte der Chemischen Industrie. Leipzig 1924. — *b)* Periodische Zeitschriften: Acetylen in Wissenschaft und Industrie. Carl Marhold, Halle a. S., seit 1898. — Autogene Metallbearbeitung. Carl Marhold, Halle a. S., seit 1908. *J. H. Vogel.*

Acetylenchloride. Hier sollen die wichtigsten, aus Acetylen und Chlor technisch hergestellten Verbindungen sowie ihre Abkömmlinge beschrieben werden.

1. Acetylentetrachlorid (Tetrachloräthan), $C_2H_2Cl_4$. Die Überführung des Acetylens in Acetylentetrachlorid gelang zuerst BERTHELOT und JUNGFLEISCH im Jahre 1869 (*A.* Suppl. **7**, 252) in folgender Weise: Acetylen wurde in Antimonpentachlorid eingeleitet, wodurch sich die Doppelverbindung $SbCl_5 \cdot C_2H_2$ bildete. Diese Verbindung wurde mit Antimonpentachlorid erhitzt, wobei sie sich unter starker Wärmeentwicklung in Acetylentetrachlorid und Antimonchlorür zersetzte nach der Gleichung: $SbCl_5 \cdot C_2H_2 + SbCl_5 = C_2H_2Cl_4 + 2SbCl_3$. Die Zersetzung wurde in einem Destillationsapparat vorgenommen, so daß sich das Acetylentetrachlorid in einer Vorlage kondensierte. BERTHELOT und JUNGFLEISCH fanden ferner, daß die Doppelverbindung von Acetylen mit Antimonpentachlorid, für sich allein erhitzt, Acetylendichlorid (Dichloräthylen) unter Zurücklassung von Antimonchlorür abspaltet. Der Weg der beiden Forscher war natürlich für die technische Darstellung zu kompliziert und kostspielig. Auch die Versuche, Acetylen und Chlor direkt miteinander zu vereinigen, blieben lange erfolglos. Die direkte Vereinigung erfolgt nämlich entweder sehr langsam, auch wenn man bei Licht arbeitet, oder aber, u. zw. meist, unter Explosion, unter Bildung von Kohle, Chlorwasserstoff und Hexachloräthan. Auffallenderweise gelang es bis heute nicht, die Ursache dieser Entflammungen aufzufinden; man hat geringen Luftmengen die Schuld an der Explosion der Acetylen-Chlor-Mischungen zugeschoben; sicher ist aber die Luft nicht die alleinige Ursache, da auch lufthaltige Mischungen häufig nicht explodieren. Nach RÖMER (*A.* **233**, 183 [1886]) soll sich vollkommen reines Acetylen im Lichte ruhig mit Chlor vereinigen.

Der erste, welcher etwas größere Mengen Acetylentetrachlorid im Laboratoriumsmaßstabe herstellte, war MOUNEYRAT (*Bull. Soc. chim. France* [3] **19**, 447, 452, 454 [1898]). Er leitete Chlor und Acetylen in Acetylentetrachlorid ein, welches mit Aluminiumchlorid versetzt und auf 70—75° erhitzt war. Bei Abwesenheit von Luft vereinigten sich die Gase ruhig im Innern der Flüssigkeit zu Acetylentetrachlorid, welches gleichzeitig teilweise zu Hexachloräthan weiterchloriert wurde. Die Bildung von Hexachloräthan findet vorzugsweise bei hoher Temperatur statt.

Die technische Darstellung des Acetylentetrachlorides wurde durch das *D. R. P.* 154 657 [1903] des *Consortiums*, Nürnberg, *A. P.* 804 516 von P. ASKENASY und M. MUGDAN, ermöglicht. Bei diesem Verfahren wird trockenes Acetylen und Chlor abwechselnd oder gleichzeitig in Antimonpentachlorid eingeleitet, wobei man Sorge trägt, daß die Gase sich nicht mischen, um Explosionen zu verhüten. Es bildet sich hierbei durch die Einwirkung des Acetylens auf das Antimonpentachlorid die von BERTHELOT und JUNGFLEISCH bereits beschriebene Doppelverbindung $SbCl_5 \cdot C_2H_2$ und gleichzeitig die Doppelverbindung $SbCl_5 \cdot 2C_2H_2$. Diese Doppelverbindungen werden nun durch Chlor — dies ist das Wesentliche des Verfahrens — glatt unter Bildung von Acetylentetrachlorid und Rückbildung von Antimonpentachlorid zersetzt. Das Antimonpentachlorid reagiert dann aufs neue mit dem Acetylen u. s. f.:

$$C_2H_2 + SbCl_5 = C_2H_2 \cdot SbCl_5; \quad C_2H_2 \cdot SbCl_5 + 2Cl_2 = SbCl_5 + C_2H_2Cl_4.$$

Das Antimonpentachlorid bleibt bei dem Prozesse sehr lange wirksam, und es können also mit geringen Mengen dieses Katalysators große Mengen Acetylentetrachlorid hergestellt werden. Es liegt hier also eine typische katalytische Reaktion vor, u. zw. eine solche, bei welcher die Zwischenreaktionen vollkommen klar sind.

Bei der technischen Ausführung wird der Katalysator von Anbeginn der Reaktion an in Acetylentetrachlorid gelöst angewendet. Die Flüssigkeit befindet sich in einem 2teiligen Rührkessel, dessen beide Abteilungen durch eine Zirkulationsvorrichtung miteinander kommunizieren, und es wird unter guter Rührung in die eine Abteilung Chlor, in die andere Acetylen bei erhöhter Temperatur eingeleitet. In der einen Kammer bildet sich andauernd die Acetylendoppelverbindung, in der andern wird diese durch das Chlor zersetzt. Dabei füllt sich der Kessel, welcher

anfangs nur wenig Flüssigkeit enthält, allmählich mit Acetylentetrachlorid ganz an. Die entwickelte, ziemlich große Wärmemenge wird durch eine Kühlvorrichtung abgeführt. Der Katalysator bleibt bis zu außerordentlich hohen Verdünnungen hinab wirksam. Am Ende der Operation wird das Acetylen abgestellt und durch Chlor die Acetylendoppelverbindung vollständig zersetzt. Das Reaktionsprodukt, welches weniger als 1% Antimon enthält, wird fraktioniert destilliert und so das Antimon in Form von Antimonchlorür wiedergewonnen und letzteres wieder verwendet. Das abdestillierte, noch schwach antimon- und *HCl*-haltige Acetylentetrachlorid wird mit Wasser unter Zusatz von Kalk oder kohlensaurem Kalk von den Resten von Verunreinigung befreit und mit Wasserdampf rektifiziert. Die Ausbeuten betragen etwa 95%, auf das angewendete Acetylen berechnet.

Das SALZBERGWERK NEUSTASSFURT hat sich unter *D. R. P.* 174068 [1904] ein Verfahren schützen lassen, bei welchem an Stelle des Antimonpentachlorids Schwefelchlorür in Verbindung mit einer geeigneten Kontaktsubstanz, z. B. Eisen oder Eisenverbindungen, verwendet wird. Eigentümlicherweise bildet nämlich Acetylen mit reinem Schwefelchlorür keine Doppelverbindung, während es unter Zusatz von wenig Eisen sich mit Acetylen vereinigt. Auch diese Doppelverbindung zersetzt sich mit Chlor; dabei entsteht bei niedriger Temperatur Acetylentetrachlorid, in der Nähe des *Kp.* der Flüssigkeit Hexachloräthan. Bei der Darstellung der ersten Verbindung sättigt man zweckmäßig die Reaktionsflüssigkeit nach wiederholter Behandlung mit Acetylen und Chlor zuletzt mit Acetylen und destilliert das gebildete Tetrachloräthan mit Wasserdampf über, wobei Schwefel zurückbleibt, der wieder in Schwefelchlorür übergeführt werden und in den Prozeß zurückkehren soll. Zwecks Darstellung des Hexachloräthans sättigt man die Flüssigkeit bei Siedehitze mit Chlor. Aus ihr scheiden sich dann beim Erkalten Krystalle von Hexachloräthan ab, welche durch Abpressen und Sublimieren oder Destillieren mit Wasserdampf u. s. w. gereinigt werden können.

Nach dem *D. R. P.* 196324 [1905] von H. K. TOMPKINS sollen die Explosionen, welche beim Einleiten von Acetylen in Antimonpentachlorid leicht entstehen, dadurch verhindert werden, daß dem Antimonpentachlorid von vornherein etwas Antimonchlorür zugesetzt wird, welches letztere den Chlorgehalt des partiell dissoziierten Antimonpentachlorids herabdrückt. TOMPKINS arbeitet im übrigen nach dem Verfahren von BERTHELOT, mit der Modifikation, daß das Acetylen in die heißen Antimonchloride eingeleitet wird bei einer Temperatur, bei welcher die primär entstandene Doppelverbindung $SbCl_5 \cdot C_2H_2$ sofort mit dem Antimonpentachlorid unter Acetylentetrachloridbildung reagiert und letzteres kontinuierlich abdestilliert. Der Rückstand von Antimonchlorür soll durch Einleiten von Chlor stets wieder in Antimonpentachlorid übergeführt werden.

Nach dem *D. R. P.* 201705 [1905] und 204516 [1906] von H. LIDHOLM soll die Vereinigung von Acetylen und Chlor zu Acetylentetrachlorid und -dichlorid durch Belichtung des Gemisches mit chemisch wirksamen Strahlen (auch Radium- oder Röntgenstrahlen) erzielt werden. Dabei soll die Gasmischung, um Explosionen zu verhüten, mit indifferentem Gase, z. B. Kohlensäure, verdünnt werden. Man kann die Explosionen auch dadurch verhüten, daß die Intensität der Belichtung nicht zu stark gewählt wird. Diese Patente dürften keine technische Bedeutung haben.

Das Verfahren von *Griesheim* (*D. R. P.* 204883 [1906]) beruht auf der Beobachtung, daß Acetylen und Chlor ohne Explosion miteinander mischbar sind, wenn man die Vereinigung in einem Raume vor sich gehen läßt, welcher mit einem Verdünnungsmittel fester Natur (z. B. Sand) gefüllt ist. Diese Firma hat ferner gefunden, daß die Reaktion zwischen Acetylen und Chlor in einem solchen Raume durch Eisen beschleunigt wird. Das Verfahren wird in der Weise ausgeführt, daß die beiden Gase durch mit Sand gefüllte Zuleitungsröhren in ein vertikal stehendes, gekühltes Reaktionsrohr oben eingeleitet werden, welches in seiner ganzen

Länge mit Sand, der mit Eisenpulver durchmischt ist, angefüllt ist. Das gebildete Acetylentetrachlorid tropft am unteren Ende des Rohres ab. Die Reaktionswärme wird durch die Kühlung abgeführt. Durch Waschen mit Wasser und einmaliges Umdestillieren wird das Rohprodukt in reines Acetylentetrachlorid übergeführt.

Ähnlich verfährt das *D. R. P.* 368 892 [1919] von R. S. HILPERT. Nach *D. R. P.* 372 193 [1920] von *Griesheim* sind auch Eisenoxyd (Bauxit, Kiesabbrände) als Kontakte verwendbar. Die COMP. DES PRODUITS CHIM. D'ALAIS ET DE LA CAMARGUE ändert diese Verfahren nach *D. R. P.* 410 529 [1919] in der Weise ab, daß die Kontaktmasse durch einen Teil des gebildeten und gekühlten Tetrachlorids zwecks Abführung der Reaktionswärme dauernd berieselt wird.

Nach *D. R. P.* 241 559 [1909] von G. ORNSTEIN wird Acetylentetrachlorid in der Weise dargestellt, daß Acetylen und Chlor in Acetylentetrachlorid geleitet werden, welches mit „nicht flüchtigen Katalysatoren", z. B. Eisen, versetzt ist, oder es soll die Einwirkung an Stelle der Katalysatoren durch chemisch wirksame Strahlen bewirkt werden.

E. HÖFER und M. MUGDAN zeigen in dem *A. P.* 985 528 [1910], daß auch Eisenchlorid ein wirksamer Katalysator für die Darstellung von Acetylentetrachlorid ist. Es dürfte sowohl bei dem Verfahren von *Griesheim* wie von ORNSTEIN nicht Eisen, sondern das aus dem Eisen entstandene Chlorid der wirksame Katalysator sein.

Nach *F. P.* 491 200 [1919] von LE FLOCH läßt sich die Vereinigung von Chlor und Acetylen durch abwechselndes Sättigen von Adsorptionskohle durch die Gase erzielen.

Die HOLZVERKOHLUNGS-INDUSTRIE A. G., *D. R. P.* 387 452 [1921], will die Vereinigung dadurch erzielen, daß die Mischung der Gase mit Wasserdampf bei 500° über Kontakte, wie $CaCl_2$, $FeCl_3$, $CuCl_2$, geleitet wird.

Die größte Fabrikationsstätte von Acetylentetrachlorid und seinen Derivaten ist die der DR. ALEXANDER WACKER GESELLSCHAFT FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE in Burghausen (Verfahren des *Consortiums*). Weitere Fabriken befinden sich unter andern in Bosnien, Frankreich, England, Amerika, Italien.

Eigenschaften. Die wichtigsten physikalischen Konstanten des Acetylentetrachlorids und seiner unten beschriebenen Derivate gibt die untenstehende Tabelle an. Die meisten Daten entstammen den Veröffentlichungen von W. HERZ und W. RATHMANN (*Chem.-Ztg.* **36**, 1417 [1912]; **37**, 621 [1913]). Die Werte für Tetrachlorkohlenstoff sind zum Vergleich beigefügt.

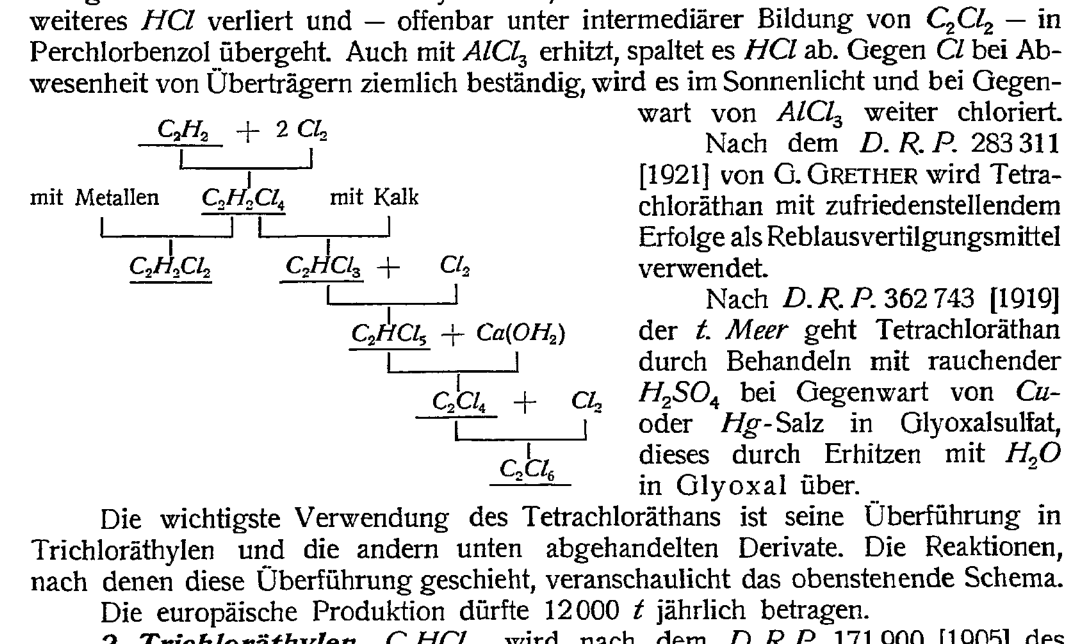
Konstanten der Chlorkohlenwasserstoffe.

Bezeichnung	Sym. Dichloräthylen cis.	Sym. Dichloräthylen trans.	Trichloräthylen	Perchloräthylen	Sym. Tetrachloräthan	Pentachloräthan	Hexachloräthan	Tetrachlorkohlenstoff
Formel	$C_2H_2Cl_2$		C_2HCl_3	C_2Cl_4	$C_2H_2Cl_4$	C_2HCl_5	C_2Cl_6	CCl_4
Mol.-Gew.	96,9		131,4	165,8	167,8	202,3	236,7	153,8
Kp_{760}	59,8°	48,8°	87°	119°	145,5°	159,5°	185° subl.	76,4°
Dampfdrucke bei 20°	etwa 20,5 *mm*		56 *mm*	17 *mm*	11 *mm*	7 *mm*	3 *mm*	89,5 *mm*
Spez. Wärme bei 20°	0,27		0,223	0,216	0,268	0,266	—	0,207
Verdampfungswärme (f. Siedetemp.)	75	71,7	56,5	51,5	54,4	43,6	etwa 46	46,4
Ausdehnungskoeffizient	0,00127	0,00136	0,001193	0,001078	0,000998	0,0009097	—	0,00123
Gefrierp. in ° C	−80,5	−50	−73	−19	−36	−22	+187	−24,7
$D^{15}/_4$	1,289	1,265	1,471	1,624	1,6011	1,685	2,05	1,601

Acetylentetrachlorid ist wie alle seine Derivate nicht brennbar. Die ganze Stoffreihe besitzt ein hervorragendes Lösungsvermögen für viele organische Stoffe, besonders für Fette, Öle, Harze, teerähnliche Stoffe u. dgl., sowie auch für Schwefel, Phosphor, Chlor, Brom, Jod. Mit Schwefel mischt sich Acetylentetrachlorid oberhalb des *Schmelzp.* desselben in jedem Verhältnis, während die gesättigte Lösung bei gewöhnlicher Temperatur etwa 1% *S* enthält. Wichtig ist die große Lösungsfähigkeit für Acetylcellulose: *D. R. P.* 175379 [1904] von L. LEDERER. Acetylentetrachlorid hat deshalb, besonders im Kriege, in großem Umfange im Flugzeugbau Verwendung gefunden. Dabei sind aber allerorten Vergiftungserscheinungen, vielfach mit tödlichem Ausgange, aufgetreten. Die Erscheinungen sind Rauschzustände, Kopfschmerzen, Übelkeit, Magen- und Darmstörungen, Gelbsucht und Leberschwellung, mehrfach auch nervöse Symptome (Gefühlsstörungen, Lähmungen u. s. w.). Der Tod erfolgte unter dem Bild der akuten gelben Leberatrophie (KÖLSCH, *Ztschr. angew. Chem.* **1920**, I, 3). Infolgedessen ist die Anwendung als Lacklösungsmittel in Deutschland verboten worden.

Tetrachloräthan ist ebenso wie die beiden unten abgehandelten chlorierten Äthanderivate Penta- und Hexachloräthan in trockenem Zustand gegen die gebräuchlichen Metalle indifferent. Bei Gegenwart von Wasser wirkt aber Eisen, Zink, Aluminium auf die Verbindungen ein, indem jedem der beiden *C*-Atome ein *Cl*-Atom entzogen wird unter Bildung von Di- bzw. Tri- und Perchloräthylen. Gußeiserne, kupferne und verbleite Apparate halten nichtsdestoweniger recht lange, so daß die Stoffe aus solchen Apparaten auch mit Wasserdampf destilliert werden können.

Gegen Säuren ist Acetylentetrachlorid nur wenig empfindlich. Hochkonzentrierte Salpetersäure ist mit Acetylentetrachlorid in jedem Verhältnis mischbar und wird durch Zusatz einer Spur Wasser aus der Lösung wieder ausgefällt. Gegen Alkalien ist dagegen Acetylentetrachlorid (und Pentachloräthan) außerordentlich empfindlich und spaltet schon beim Kochen mit Sodalösung oder Magnesia allmählich HCl ab, indem es in Tri- (bzw. Per-) -chloräthylen übergeht (s. d.). Im Einschmelzrohr auf 300° erhitzt, spaltet es, wie BERTHELOT und JUNGFLEISCH (s. o.) feststellten, HCl ab und geht zunächst in Trichloräthylen über, welches bei noch stärkerem Erhitzen ein weiteres HCl verliert und — offenbar unter intermediärer Bildung von C_2Cl_2 — in Perchlorbenzol übergeht. Auch mit $AlCl_3$ erhitzt, spaltet es HCl ab. Gegen Cl bei Abwesenheit von Überträgern ziemlich beständig, wird es im Sonnenlicht und bei Gegenwart von $AlCl_3$ weiter chloriert.



Nach dem *D. R. P.* 283311 [1921] von G. GRETHER wird Tetrachloräthan mit zufriedenstellendem Erfolge als Reblausvertilgungsmittel verwendet.

Nach *D. R. P.* 362743 [1919] der *t. Meer* geht Tetrachloräthan durch Behandeln mit rauchender H_2SO_4 bei Gegenwart von *Cu*- oder *Hg*-Salz in Glyoxalsulfat, dieses durch Erhitzen mit H_2O in Glyoxal über.

Die wichtigste Verwendung des Tetrachloräthans ist seine Überführung in Trichloräthylen und die andern unten abgehandelten Derivate. Die Reaktionen, nach denen diese Überführung geschieht, veranschaulicht das obenstehende Schema.

Die europäische Produktion dürfte 12000 *t* jährlich betragen.

2. *Trichloräthylen,* C_2HCl_3, wird nach dem *D. R. P.* 171900 [1905] des *Consortiums* durch Kochen von Acetylentetrachlorid mit alkalisch reagierenden Lösungen oder Emulsionen, vorzugsweise mit Kalkschlamm in einem Rührkessel

gewonnen. Nach dem *Zus. P.* 208 854 [1907] der gleichen Firma kann das Kalkhydrat auch in fester Form angewendet werden, wobei festes Chlorcalcium gewonnen wird. Eine Behandlung mit Kalkschlamm von wenigen Stunden genügt, um allen Chlorwasserstoff aus dem Acetylentetrachlorid abzuspalten und es quantitativ in Trichloräthylen überzuführen. Nach *D. R. P.* 351 463 [1921] der COMPAGNIE DES PROD. CHIMIQUES D'ALAIS ET DE LA CAMARGUE ist auch Ammoniak verwendbar.

H. K. TOMPKINS erzeugt Trichloräthylen nach *D. R. P.* 222 622 [1907] in der Weise, daß er Acetylentetrachlorid durch ein heißes Rohr leitet, wobei neben Chlorwasserstoff und unverändertem Acetylentetrachlorid Trichloräthylen oder bei höherer Temperatur eine Mischung dieser Stoffe mit Hexachlorbenzol übergeht, ein Prozeß, der sich eng an die obenerwähnte Reaktion von BERTHELOT und JUNGFLEISCH anlehnt. Nach *D. R. P.* 263 457 [1912] von *Griesheim* geht die Chlorwasserstoffabspaltung aus Trichloräthylen in der Hitze dadurch besonders leicht vor sich, daß man Acetylentetrachloriddämpfe bei etwa 300° durch ein Rohr leitet, welches mit Chloriden der 2wertigen Metalle, beispielsweise Chlorcalcium oder Chlorbarium, angefüllt ist. Das *D. R. P.* 274 782 [1912] der CHEM. FABR. BUCKAU verwendet an Stelle der Chloride Thoroxyd.

Die physikalischen Konstanten s. unter Acetylentetrachlorid.

Trichloräthylen, kurz „Tri" genannt, ist eine chloroformähnliche Flüssigkeit. In Wasser nur spurenweise löslich, nimmt es auch seinerseits Wasser nur in Spuren auf. Gegen verdünnte Alkalien und Kalk ist Trichloräthylen beständig; es geht aber bei der Behandlung mit starken Alkalien in der Hitze in Glykolsäure über (s. u.). Dabei bildet sich spurenweise auch Dichloracetylen, C_2Cl_2, welches selbstentzündlich ist. Beim Erhitzen im Rohre auf hohe Temperatur geht Trichloräthylen, wie S. 159 erwähnt, in Hexachlorbenzol über. Gegen Sauerstoff beständig, wird es durch Gegenwart geringer Mengen Bromverbindungen oxydabel (s. u.). Mit Chlorwasserstoff reagiert Trichloräthylen nicht. Über die Reaktion mit Schwefelsäure u. a. s. u.

Trichloräthylen ist zum Unterschied von Tetrachloräthan und Tetrachlorkohlenstoff nicht nur in trockenem Zustande, sondern auch bei Gegenwart von Wasser gegen die technisch gebräuchlichen Metalle, Eisen, Kupfer, Blei, Zinn und Zink indifferent. Diese Indifferenz in Verbindung mit seiner Nichtbrennbarkeit hat eine vielseitige Anwendung des Tri speziell als Ersatzmittel für Benzin ermöglicht. Dazu kommen die Vorteile der niedrigen Verdampfungswärme und des einheitlichen *Kp.*, infolgedessen Tri leicht und ohne Erhöhung der Temperatur am Ende der Destillation abdestillierbar ist. Die mit Tri arbeitenden Extraktionsapparate können deshalb im allgemeinen wesentlich besser als mit Benzin ausgenutzt werden, zumal die Extraktion wegen des größeren Fettlösungsvermögens des Tri auch rascher vor sich geht. Tri wird als Extraktionsmittel für Knochen, Sanza (Olivenpreßlinge), Leder, Leim, Fischrückstände, Kopra, Raps, Leinsaat u. a. verwendet. Nur bei der Extraktion von Sojabohnen sind nach der Verfütterung der Extraktionsrückstände Erkrankungen von Milchkühen, zum Teil mit tödlichem Ausgang, aufgetreten (STANG, Landwirtsch. Versuchsstationen 105, S. 43 [1926]). Die ursächlichen Zusammenhänge konnte die Tierpathologie noch nicht ergründen. Bei der Verfütterung anderer Rückstände der Triextraktion, z. B. Fischmehl, Kopra, Palmkern, Rapssaat, sind derartige Erscheinungen niemals aufgetreten. Ein großes Anwendungsgebiet von Tri ist die Reinigung von Metallteilen von dem Öl, das ihnen von der mechanischen Bearbeitung her anhaftet, ferner die Reinigung von Putzwolle und Putztüchern. Nachteile bei der Anwendung gegenüber anderen Lösungs- und Extraktionsmitteln haben sich außer dem obenerwähnten nicht ergeben. Das Produkt, wie es die großen Firmen heute liefern, ist nicht zersetzlich und greift das Eisen der Heizschlangen nicht an, sofern der Dampfdruck $2-2\frac{1}{2}$ *Atm.* nicht überschreitet. Wenn also diejenigen Maßregeln ergriffen werden, die bei Benzin

oder Benzol in hygienischer Beziehung erforderlich sind, sind bei der Verwendung von Tri keine Schädigungen zu befürchten.

Tri, emulgiert in ricinolsulfosauren oder ölsauren Salzen, ev. unter Anwendung von Alkohol als Lösungsvermittler, wird in der Textilindustrie angewendet. Auch als Detachiermittel wird Tri unter verschiedenen Namen (Fleck-Fips u. a.) verwendet. Für Fettextraktion zu analytischen Zwecken wird Tri von J. GROSSFELD empfohlen; vgl. *Chem. Ztrlbl.* **1925**, II, 1499.

Unter dem Namen Chlorylen wird Tri von C. A. KAHLBAUM A.-G., Berlin, als Mittel gegen Neuralgien, besonders Trigeminusneuralgie sowie gegen Nasenschleimhaut-, Zahn- und Hornhauterkrankungen in den Handel gebracht. Über diese von PLESSNER, OPPENHEIM, KRAMER, HILDESHEIMER festgestellten Heilwirkungen vgl. z. B. *Berl. klin. Wchschr.* **58**, 149 [1921].

Zahlreich waren die Bemühungen, das Acetylen über das Trichloräthylen hinweg zu organischen Synthesen zu verwenden. Nach den Verfahren von G. IMBERT und *Consortium, D.R.P.* 216 940, 209 268 [1906], 194 884 [1907], läßt sich Tri durch Behandeln mit Ätznatron, Kalk und Alkohol mit guter Ausbeute zunächst in Dichlorvinyläther überführen, der darauf, mit Wasser erhitzt, unter *HCl*-Abspaltung glatt in Chloressigester übergeht.

$$C_2HCl_3 + NaOC_2H_5 = NaCl + C_2HCl_2 \cdot OC_2H_5, \quad C_2HCl_2 \cdot OC_2H_5 + H_2O = HCl + ClCH_2 \cdot CO_2C_2H_5$$

Chloressigester gibt mit Anilin Phenylglycinester, der schließlich zu Phenylglycinkalium verseift wird. Der erhebliche Aufwand an Chlor und Alkohol bei diesem Verfahren gestattete nicht den Wettbewerb mit dem von Essigsäure ausgehenden Verfahren, besonders nachdem die Aldehydsynthese hochkonzentrierte Essigsäure leicht zugänglich gemacht hat.

Das folgende, einfachere, gleichfalls mit guter Ausbeute arbeitende Verfahren zur Darstellung von Chloressigsäure aus Tri der COMPAGNIE DES PRODUITS CHIMIQUES D'ALAIS ET DE LA CAMARGUE (vgl. auch J. L. SIMON und G. CHAVANNE, *Compt. rend. Acad. Sciences* **176**, 309) wird praktisch ausgeführt: $C_2HCl_3 + 2H_2O = ClCH_2 \cdot CO_2H + 2HCl$. Tridampf wird durch Schwefelsäure von 93% bei 160—180° geleitet. Dabei bildet sich Chloressigsäure, die durch einen Überschuß von Tridampf in dem Maße ihrer Bildung aus der Schwefelsäure verdampft und kondensiert wird. Die zur Reaktion erforderliche Wassermenge wird der Schwefelsäure dauernd zufließen gelassen (*D.R.P.* 359 910 [1920], 377 411 [1920], 377 524 [1922] 383 029 [1920]).

Nach *D.R.P.* 257 878 [1912] des *Consortiums* wird Tri durch Kochen mit Natronlauge oder mit Kalk (im Rührautoklaven) bei 150° mit guter Ausbeute in glykolsaures Salz übergeführt.

Nach *D.R.P.* 340 872 [1919] des *Consortiums* läßt sich Tri durch Sauerstoff zu Dichloracetylchlorid oxydieren, wenn geringe Mengen katalytisch wirkenden Broms bzw. Bromverbindungen zugegen sind.

3. ***Pentachloräthan,*** C_2HCl_5, wird durch Einleiten von Chlor in Trichloräthylen dargestellt. Physikalische Eigenschaften s. Tabelle. Es ist wie Tetrachloräthan gegen Alkalien empfindlich und geht bei Behandlung mit diesen in Perchloräthylen über. Metalle werden bei Gegenwart von Wasser angegriffen, während es in trockenem Zustande gegen Metalle so gut wie indifferent ist.

Nach dem *D.R.P.* 362 748 [1920] von *t. Meer* läßt sich C_2HCl_5 durch Behandeln mit rauchender H_2SO_4 unterhalb 100° in Chlorsulfonsäure und Dichloracetylchlorid überführen:

$$C_2HCl_5 + H_2S_2O_7 = CHCl_2 \cdot COCl + 2\,SO_3HCl.$$

4. ***Perchloräthylen,*** C_2Cl_4, wird, ähnlich wie Trichloräthylen aus Tetrachloräthan, durch Kochen von Pentachloräthan mit Kalk gewonnen. Physikalische Eigenschaften s. Tabelle. Die chemischen Eigenschaften ähneln denen des Tri. Es ist

also wie dieses gegen Metalle und Alkalien indifferent. Die geringe Flüchtigkeit und der schwächere Geruch bieten für manche Anwendungen, besonders als Detachiermittel und als Bestandteil von Textilseifen, Vorteile vor dem Tri.

*5. **Dichloräthylen,*** $C_2H_2Cl_2$ (Eigenschaften s. Tabelle). Über die Bildung von Dichloräthylen aus Acetylen und Antimonpentachlorid s. unter Acetylentetrachlorid.

Dichloräthylen wird nach dem Verfahren des *Consortiums* (*D. R. P.* 216 070, 217 554 [1907]) durch Behandeln von Acetylentetrachlorid mit Wasser und Zinkstaub am Rückflußkühler gewonnen:

$$C_2H_2Cl_4 + Zn = C_2H_2Cl_2 + ZnCl_2.$$

Dieser Prozeß läßt sich auch mit Eisen an Stelle des Zinks durchführen, es muß aber dann im Autoklaven auf 150–200° erhitzt werden. Das *D. R. P.* 345 259 [1919] der Dr. Alexander Wacker Gesellschaft für elektrochemische Industrie macht den Autoklaven durch eine Arbeitsweise entbehrlich, bei der die Dämpfe des Acetylentetrachlorids zusammen mit H_2O-Dampf bei gewöhnlichem Druck über Eisenspäne geleitet werden.

Griesheim stellt nach *D. R. P.* 254 069 [1912] Dichloräthylen in einem Apparate ähnlich dem oben für Acetylentetrachlorid-Herstellung beschriebenen her, indem Chlor und Acetylen im theoretischen Verhältnis oder unter Acetylenüberschuß aufeinander einwirken gelassen werden. Das Dichloräthylen wird vom gleichzeitig gebildeten Acetylentetrachlorid und geringen Mengen anderer Verunreinigungen durch Fraktionierung getrennt.

Bei den Herstellungsprozessen entsteht ein Gemenge der beiden Stereoisomeren (*Kp* 49 und 60°, *D* 1,265 und 1,29, G. Chavanne, *Chem. Ztrlbl.* **1912**, II, 1005, **1914**, II, 1144), die zueinander in demselben räumlichen Verhältnisse stehen wie Fumar- und Maleinsäure, infolgedessen das rohe Dichloräthylen stets einen unscharfen *Kp.* hat. Nach A. Langseth, *Chem. Ztrlbl.* **1926**, I, 1158 kommt dem höhersiedenden Isomeren die Cis-Form zu. Beide Formen sind im Handel erhältlich.

Die chemischen Eigenschaften des Dichloräthylens entsprechen denen des Tri- und Perchloräthylens; es ist wie diese gegen Metalle und Alkalien beständig, bildet aber beim Kochen mit starken Ätzalkalien selbstentzündliches C_2HCl. Auch seine lösenden Eigenschaften ähneln denen der genannten Verbindungen. Es besitzt ein besonders hohes Kautschuklösungsvermögen (E. Fischer, *D. R. P.* 211 186 [1907]). Die heißen Dämpfe des Dichloräthylens sind entzündlich, brennen jedoch mit kalter, leicht verlöschender Flamme. Eine Feuersgefahr durch Dichloräthylendämpfe ist daher ausgeschlossen.

Dichloräthylen wird als Ersatz für Äther verwendet. Die Carrier Eng. Corp. New Jersey, *E. P.* 238 263, verwendet die niedrigsiedende Form als leicht verdampfenden Stoff in Kältemaschinen. Nach *t. Meer, D. R. P.* 362 744 [1921], gibt Dichloräthylen mit rauchender Schwefelsäure Chloracetaldehydsulfosäure, die beim Erhitzen mit 80%iger H_2SO_4 Chloracetylchlorid bildet.

*6. **Hexachloräthan,*** C_2Cl_6 (physikalische Konstanten s. Tabelle), entsteht nach Mouneyrat durch erschöpfende Chlorierung von Acetylentetrachlorid mit Aluminiumchlorid als Katalysator. Nach *D. R. P.* 174 068 [1904] des Salzbergwerkes Neustassfurt entsteht die Verbindung auch, wenn man Acetylentetrachlorid und Chlor auf ein Gemisch von Schwefelchlorür mit einer zweiten Kontaktsubstanz (Eisenpulver) bei höherer Temperatur wirken läßt. Nach *D. R. P.* 248 982 [1912] derselben Firma wird Hexachloräthan durch Behandeln von Tetrachloräthan mit Chlor unter Bestrahlung mit einer an chemisch wirksamen Strahlen reichen Lichtquelle dargestellt. Dabei entsteht bei unzureichender Chlorierung Pentachloräthan, bei erschöpfender Chlorierung Hexachloräthan. Die Trennung des Hexachloräthans vom Pentachloräthan geschieht durch Auskrystallisierenlassen und Abpressen.

Hexachloräthan wird technisch, soweit der Bedarf nicht durch ein aus andern Chlorierungen abfallendes Material gedeckt werden kann, aus Perchloräthylen durch

Behandeln mit Chlor dargestellt nach einer bereits von FARADAY ausgeführten Reaktion. Hexachloräthan ist ein fester, campferähnlich riechender Körper, welcher bei etwa 185°, ohne zu schmelzen, sublimiert. Es ist zum Unterschiede von den andern Chloräthanen gegen Alkalien bei hoher Temperatur beständig, geht dagegen, mit Metallen bei Gegenwart von Feuchtigkeit erhitzt, unter Chlorabspaltung allmählich in Perchloräthylen über. Hexachloräthan findet als Mottenpulver Verwendung.

M. Mugdan.

Acetylieren, s. Acylieren.

Acetylrot BB, BBX, GN, GX (*I. G.*) sind gut licht-, alkali-, säure-, schwefel- und dekaturechte saure Egalisierungsfarbstoffe für Wolle. *Ristenpart.*

Acetylsalicylsäure, Aspirin (*I. G.*), Acetylin (*Heyden*), Acylosal (GEHE), bildet farblose glänzende Krystallnadeln oder Blättchen von säuerlichem Geschmack. Die Verbindung existiert in 2 Modifikationen, die die *Schmelzp.* 128 und 136,5° zeigen. Löslich in etwa 300 Tl. Wasser, in 20 Tl. Äther. Acetylsalicylsäure wirkt antipyretisch, antineuralgisch und analgetisch. Sie passiert den Magen unzersetzt und wird erst im Darm zerlegt. Von DRESER 1899 in den Arzneischatz eingeführt.

$C_6H_4(O \cdot CO \cdot CH_3)(CO_2H)$

Die wässerige Lösung der Acetylsalicylsäure darf durch Schwefelwasserstoff, Silbernitrat und Bariumnitrat nicht verändert werden, sowie mit Eisenchlorid keine Färbung geben. Über die Prüfung s. auch A. E. PAUL, *Chem. Ztrlbl.* **1924**, II, 2414, 2686; über die Unterscheidung der verschiedenen Handelsmarken s. H. VALENTIN und A. LIEBER, *Apoth. Ztg.* **40**, 575 [1925].

Zur Darstellung behandelt man Salicylsäure mit Acetylchlorid oder besser mit Essigsäureanhydrid. In letzterem Falle bietet die Verwendung eines Katalysators Vorteile.

a) Mit Acetylchlorid. In einem emaillierten Kessel mit Rückflußkühler werden 224 *kg* reine, sublimierte Salicylsäure mit 250 *kg* Acetylchlorid und 150 *kg* Eisessig verrührt. Man erhitzt sehr vorsichtig durch zeitweisen Dampfzutritt, indem man die Temperatur alle 10′ um 1° steigert. Von 50° an geht man etwas rascher bis auf 90° und erhitzt 7–8h. Die klare Lösung scheidet in 4–5 Tagen rein weiße Acetylsalicylsäure ab. Die Mutterlauge dient zu einer neuen Acetylierung. Das während der Operation entweichende Acetylchlorid und der Chlorwasserstoff werden unter Innehaltung eines leichten Vakuums durch eine eisgekühlte Kühlschlange geführt, wobei sich das Acetylchlorid kondensiert. Der Chlorwasserstoff wird in einem Absorptionsturm mit Wasser absorbiert und liefert eine 18–20%ige Salzsäure. Ausbeute 220 *kg*.

b) Mit Essigsäureanhydrid. Man mischt in einem emaillierten, mit Rückflußkühler versehenen Kessel 125 *kg* Salicylsäure mit 100 *kg* Toluol und 140 *kg* Essigsäureanhydrid, wärmt auf 90° an uud erhält 20h bei dieser Temperatur. Die erhaltene Lösung wird durch feine Mousseline-Gaze filtriert und liefert in 3–4 Tagen reine Acetylsalicylsäure, die abgeschleudert und mit etwas Toluol nachgewaschen wird. Die Mutterlauge kann noch mehrmals zur Acetylierung verwendet werden. Dann destilliert man das Toluol ab und gewinnt es nebst der gebildeten Essigsäure quantitativ zurück. Ausbeute an Acetylsalicylsäure ist fast theoretisch.

c) Mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure (*Chem.-Ztg.* **51**, 748 [1927]). In einem emaillierten Eisenkessel von 150 *l* Inhalt, der in einem Wasserbade ruht, werden 25 *kg* Salicylsäure mit 30 *kg* Essigsäureanhydrid vermischt, auf 60° erwärmt ein Gemisch von 100 *g* Schwefelsäure von 60° *Bé* und 200 *g* Eisessig hinzugefügt, die Temperatur auf 88° gesteigert und kurze Zeit erhalten. Nach dem Abkühlen auf 80° gibt man 6 *kg* Benzol hinzu und läßt innerhalb 24h langsam auf 25° abkühlen. Die ausgeschiedene Acetylsalicylsäure wird auf einer Tonnutsche abgesaugt, 3mal mit 9 *kg* Benzol gewaschen und bei 30° getrocknet. Die Mutterlaugen gehen noch 2mal in den Betrieb zurück und werden dann nach *b* bzw. *c* aufgearbeitet. Ausbeute 92% d. Th.

d) Mit Essigsäureanhydrid und Katalysator. In einen aus Spezial-Reinaluminium hergestellten, mit Destilliervorrichtung versehenen Rührkessel bringt man 50 *kg* 95%iges, chlorfreies Essigsäureanhydrid, 100 *kg* reine, trockene Salicylsäure und schließlich weitere 45 *kg* Essigsäureanhydrid. Man bringt durch energische Dampfzufuhr in etwa 30′ die Temperatur auf 90°. Dann läßt man unter Rühren in 2–3 Portionen 170 cm^3 Kontaktmittel, das wahrscheinlich eine Lösung von Pyridin und Dimethylanilin in organischen Säuren darstellt, hinzufließen. Die Temperatur steigt um einige Grade. Indem man jetzt auch den Dom des Kessels beheizt, hält man die Temperatur der Flüssigkeit genau auf 105–107° und hält sie 25′ inne. Währenddessen destilliert die gebildete Essigsäure ab. Jetzt läßt man den Dampf ausströmen, setzt durch Kühlwasser im Laufe von etwa 30′ die Temperatur auf 88–90° herab und läßt allmählich 125 *l* 50–60° warmes Reinbenzol zufließen, wobei man durch gelegentliche Wärmezufuhr dafür sorgt, daß 88–90° innegehalten werden. Währenddessen destillieren mehrere Liter Benzol-Essigsäure-Gemisch ab. Durch weitere Kühlung bringt man im Laufe von etwa 6½h die Temperatur auf 18°, zentrifugiert die abgeschiedene Acetylsalicylsäure und trocknet sie bei 50–60°. Ausbeute 100 *kg*. Von der Lauge werden ²/₃ bei einer Höchsttemperatur von 109° abdestilliert. Man erhält eine weitere Menge reiner Acetylsalicylsäure. Das

Destillat wird mit so viel Wasser versetzt, daß sich Benzol und Essigsäure trennen lassen. Ersteres geht in den Betrieb zurück, letztere findet beliebige Verwendung. Die Mutterlauge der zweiten Krystallisation liefert nach weiterer Destillation eine dritte Portion Acetylsalicylsäure, die aber unrein ist und einer erneuten Acetylierung unterworfen werden muß, um verkaufsfähige Ware zu liefern.

Das unter *d)* beschriebene Verfahren rührt von der Firma DR. C. O. GASSNER, Berlin, her. Das von ihr benutzte Kontaktmittel „Je Me L" wird von der Firma C. W. ADAM & SOHN, Magdeburg, geliefert, soll die Acetylierung beschleunigen und günstig auf die Krystallform der Acetylsalicylsäure wirken. Die Produktion an Acetylsalicylsäure soll etwa 3000 *t* pro Jahr betragen. Wir erwähnen noch, daß die Verwendung von Pyridin als Katalysator in dem *D. R. P.* 386 679 von *Bayer* geschützt ist.

Eine gewisse Bedeutung haben die Salze der Acetylsalicylsäure erlangt (O. GERNGROSS und H. KERSASP, *A.* **406**, 240 [1914]).

Das Natriumsalz wird durch Behandlung einer Suspension von Acetylsalicylsäure in Methylalkohol mit calcinierter Soda und Fällung des Filtrats mit Äther gewonnen (G. RICHTER, *D. R. P.* 218 467; s. auch *Wülfing, D. R. P.* 270 326, 276 668, 286 691).

Lithiumsalz (*D. R. P.* 218 467, 286 691, 304 574) kommt als Hydropyrin und Apyron in den Handel (vgl. S. FRÄNKEL, *Pharmazeutische Post* **45**, 85). Es ist in Wasser leicht löslich und weniger hygroskopisch als das Natriumsalz.

Calciumsalz, Aspirin löslich, Kalmopyrin $(C_9H_7O_4)_2Ca + 2H_2O$ (G. RICHTER, *D. R. P.* 251 333; *Bayer, D. R. P.* 253 924, 255 672, 255 673; *Monnet, D. R. P.* 275 038; *E. P.* 190 123 [1922]; *Wülfing, D. R. P.* 375 181) ist geschmacklos, wasserlöslich relativ indifferent gegen atmosphärische Einflüsse (S. FRÄNKEL, *Pharmazeutische Post* **44**, 679 [1911]).

Magnesium- und Zinksalz, s. O. GERNGROSS und H. F. KAST, *D. R. P.* 287 661, 393 481.

Diaphor ist acetylsalicylsaurer Harnstoff (SCHÜTZ & CO., *D. R. P.* 274 046), Acetopyrin ist acetylsalicylsaures Antipyrin. Das Hexamethylentetraminsalz der Acetylsalicylsäure s. L. EGGER, *D. R. P.* 303 450. Eine Verbindung der Acetylsalicylsäure mit α-Brom-isovalerianylharnstoff beschreibt *Knoll, D. R. P.* 274 349. Apochin ist acetylsalicylsaures Acetylsalicylchinin.

Aspiphenin ist eine Mischung von Aspirin mit Phenacetin, Citrospirin eine Mischung von Aspirin mit Citronensäure und Coffein, Arcanol von Aspirin mit Atophan.

Die Alkylester der Acetylsalicylsäure werden von E. SACHSE & CO. (*D. R. P.* 288 952) als Fixateure in der Riechstoffindustrie verwendet.

Acetylsalicylsäuremethylester, Methyl-Rhodin, bildet farblose Krystalle vom *Schmelzp.* 54°, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und fetten Ölen (R. WOLFFENSTEIN und J. ZETTNER, *B.* **46**, 582 [1913]). Antineuralgicum, Dosis 0,5—1 *g* mehrmals täglich.

Acetylsalicylsäureäthylester ist eine farblose Flüssigkeit; *Kp* 272°; Kp_{15} 148—150°; D^{15} 1,1566. Antirheumaticum, äußerlich anzuwenden, Bestandteil des Kacepebalsams (s. d.), wird auch unter den Namen Salacetol, Salantol, Alexipon, Escon als Lösungs- bzw. Plastifizierungsmittel in der Celluloidindustrie verwendet.

Acetylsalicylsäure-trichlor-tert. butylester (R. WOLFFENSTEIN, *D. R. P.* 245 533, 246 383, 276 809; *B.* **46**, 582 [1913]) ist als Perrheumal eingeführt worden.

Acetylsalicylsäurementhylester (E. ALEXANDER, *D. R. P.* 244 787), ein Antirheumaticum, ist im Kacepebalsam enthalten.

Acetylsalicylsäurephenylester ist Vesipyrin. *G. Cohn* und *E. Naef.*

Acidität. Der Säuregrad einer Flüssigkeit oder, genauer gesagt, die Konzentration der Wasserstoffionen $[H^{\cdot}]$ ist oft von außerordentlicher Bedeutung, besonders

in der physiologischen Chemie. Nach dem Vorschlage von SÖRENSEN kennzeichnet man den Säuregrad, die Acidität, durch den Zehnerlogarithmus von $[H^{\cdot}]$. Z. B. ist für Normalessigsäure bei 18° $[H^{\cdot}] = 0{,}0043 = 4{,}3 \cdot 10^{-3}$ oder, anders geformt, $1 \cdot 10^{-2{,}37}$; dieser Exponent 2,37 (mit negativem Vorzeichen!), welcher zur Basis 10 der gewöhnlichen Logarithmen gesetzt werden muß, um $4{,}3 \cdot 10^{-3}$ zu ergeben, wird kurz als die Wasserstoffzahl p_H der Normal-Essigsäure bezeichnet. Für $^n/_{1000}$-Essigsäure ist $p_H = 3{,}87$, für reines Wasser rund 7; für Normal-Natronlauge 14.

Auf diese Weise kann man sehr einfach die Empfindlichkeit der Farbstoffe angeben, welche man beim Titrieren verwendet. Z. B. ist Methylorange bis $p_H = 2$ rosenrot, wird bei 3 orangerot, bei 4 orange und bei 5 gelb, während Phenolphthalein erst bei $p_H = 9$ von farblos in rosa umschlägt und bei 10 rot wird. Umgekehrt benutzt man ausgewählte Reihen solcher Farbstoffe, um für eine gegebene Flüssigkeit rasch p_H zu ermitteln.

Ein anderer Weg, um p_H zu bestimmen, ist die elektrometrische Bestimmung. Bildet man aus zwei Platinelektroden, welche von Wasserstoff umspült sind und von denen die eine etwa in 2-Normal-Schwefelsäure (für welche $[H^{\cdot}]$ ziemlich genau 1, also der zugehörige Logarithmus $p_H = 0$ ist), die andere in die zu prüfende Flüssigkeit taucht, eine galvanische Kette, so ist deren Spannung (*EMK* = elektromotorische Kraft) dem Unterschiede der p_H proportional, und das unbekannte p_H läßt sich nun nach der NERNSTschen Gleichung berechnen; für jede Zehnerpotenz von $[H^{\cdot}]$ ändert sich nämlich die Spannung um 0,058 *V*. Bequemer als die Wasserstoffelektrode ist die Chinhydronelektrode.

Wenn man zu einer sauren Flüssigkeit allmählich z. B. $^n/_{10}$-Natronlauge zusetzt, gleichzeitig die Spannung der Wasserstoffkette mißt und die zusammengehörigen Werte in ein rechtwinkeliges Koordinatennetz einträgt (etwa die Kubikzentimeter Natronlauge auf der Wagrechten, die Volt auf der Senkrechten) und die gewonnenen Punkte durch eine Kurve verbindet, so hat diese Kurve eine *S*-ähnliche Gestalt: sie steigt zunächst langsam, richtet sich aber in der Nähe des Neutralisationspunktes steil auf und biegt dann, wieder langsamer steigend, nach rechts um. Bei schwachen Säuren flacht sich der charakteristische Mittelteil der „Titrationskurve" ab; immerhin läßt sich aus der Lage ihres Wendepunktes der Neutralisationspunkt noch ziemlich genau finden. Bei mehrwertigen Säuren und bei Gemischen mehrerer Säuren zeigt die Kurve mehrere Wendepunkte.

In der beschriebenen Weise kann man auch die Veränderung, welche p_H bei einer chemischen Umsetzung erfährt (z. B. beim Bierbrauen), die sog. „Pufferung" der Acidität, messend verfolgen.

Literatur: L. MICHAELIS, Die Wasserstoffionenkonzentration. 2. Aufl., Berlin 1922. – FR. MÜLLER, Entwicklung und Bedeutung des p_H-Begriffes. *Ztschr. angew. Chem.* **39**, 1368 [1926]. – K. TÄUFEL und C. WAGNER, Über die Bedeutung und die Ermittelung der potentiellen Acidität. Ebenda **40**, 133 [1927].

K. Arndt.

Acidol (*I. G.*), Betainchlorhydrat, Darstellung nach F. EHRLICH, *D. R. P.* 157 173, aus Melasseschlempe (s. Betain). Farblose, in Wasser sehr leicht lösliche Krystalle mit einem Gehalt von 23,8% *HCl*. In wässeriger Lösung sehr stark hydrolytisch gespalten (40% des vorhandenen *HCl* sind dissoziiert). Anwendung: als „feste Salzsäure" bei Dyspepsien 0,5 *g*.

$CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot Cl$
|
CO_2H

Acidolpepsin (*I. G.*). Nach *D. R. P.* 172 862 hergestellte haltbare Mischung von Acidol mit Pepsin (wässerige Pepsinsalzsäurelösungen zersetzen sich bald). Im Handel als Acidolpepsinpastillen I (stark sauer) und II (schwach sauer) von folgender Zusammensetzung:

I. Acidol 0,4, Pepsin 0,1 und II. Acidol 0,05, Pepsin 0,2, Sacch. lact. 0,25.

Acidolamin (*I. G.*) ist eine Kombination von Hexamethylentetramin (0,3 *g*) und Acidol (0,8 *g* pro Pastille). Acidol gewährleistet die Acidität des Harns und damit die Abspaltung von Formaldehyd aus dem Hexamethylentetramin. Harnantisepticum.

Dohrn.

Acidolaminschwarz B, 4 BC, 4 B *konz.* (*I. G.*), saure Farbstoffe für Wolle, schwach sauer zu färben, gut waschecht.

Ristenpart.

Acidolbraun G (*I. G.*) ist der primäre Disazofarbstoff aus 2 *Mol.* Sulfanilsäure als Diazo- und 1 *Mol.* α-Naphthol als Azokomponente (1882). Braunes Pulver, färbt Wolle in saurem Bade gelbbraun, wird aber wegen seiner mäßigen Echtheitseigenschaften nur mehr als Abtönungsfarbstoff von ausgezeichnetem Egalisierungsvermögen verwendet. Baumwolle läßt er weiß. Hauptsächlich dient er zum Färben von Leder. Ähnliche Eigenschaften zeigen die verwandten Marken BR, R, T und TT. *Ristenpart.*

Acitrin (*I. G.*), 2-Phenylcinchoninsäureäthylester, der Äthylester des Atophans, dargestellt nach *D. R. P.* 261 028, bildet ein gelblichweißes Krystallpulver von neutraler Reaktion, ohne Geruch und Geschmack; *Schmelzp.* 61–62°. Kaum löslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Durch Kochen mit Alkalien wird Acitrin verseift. Im Handel in Tabletten zu 0,5 *g*. Acitrin compositum enthält auf je 0,5 *g* Acitrin 0,3 *mg* Colchicin. *Dohrn.*

Acoin (*Heyden*). Unter dem Namen Acoine, Alkyloxyphenylguanidine, wird eine Gruppe von anästhesierend wirkenden Stoffen zusammengefaßt. Das Acoin schlechthin ist das Di-p-anisyl-p-phenetylguanidinchlorhydrat:

$$(CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2\, C = N \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5 \cdot HCl,$$

hergestellt nach *D. R. P.* 104 361, indem der aus Schwefelkohlenstoff und p-Anisidin gewonnene Dianisylthioharnstoff bei Gegenwart von p-Phenetidin mit Bleioxyd entschwefelt wird. Farbloses Krystallpulver vom *Schmelzp.* 176°, löslich in Wasser zu etwa 6%, leicht in Alkohol. Die wässerigen Lösungen werden schon durch das Alkali des Glases zersetzt. *Dohrn.*

Aconitin. In den Preislisten der großen Firmen befinden sich 2 Handelsformen, die als Aconitin amorph. und Aconitin cryst. bezeichnet sind.

Das Aconitin amorph. ist eingehend untersucht worden von H. SCHULZE und G. BERGER (*Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges.* **1924**, 553). Sie sind zu dem Ergebnis gekommen, daß das Aconitin amorph. noch etwa 3% Aconitin cryst. enthält, im übrigen aber basische Anteile, die teils in der Droge präformiert, teils während der Aufbereitung entstanden sind. Es handelt sich also beim Aconitin amorph. im wesentlichen um die das eigentliche Aconitin cryst. begleitenden Nebenalkaloide der Tubera Aconiti. Dieses amorphe Produkt ist auch von manchen Pharmakopöen, z. B. der *Ph. Hung.* II, aufgenommen worden; aus vorstehendem aber erhellt, daß die Wirkung dieses Präparates absolut unzuverlässig sein muß, da die Substanz ja nicht einheitlich ist und schwankenden Gehalt an unwirksamen Stoffen hat. Es wäre also durchaus wünschenswert, wenn dieses von dem spezifischen Wirkungsträger befreite Präparat baldmöglichst aus dem Handel verschwände. Wenn man dem Handel entnommene Muster von Aconitin amorph. untersucht, so findet man in den meisten Fällen, daß sie keinerlei Krystallisationsneigung zeigen.

Das krystallisierte Aconitin wird aus den Tubera Aconiti gewonnen durch Mischen der feingemahlenen Droge mit 10%iger Sodalösung, so daß die Droge gut durchfeuchtet ist, ohne allzustark beim Zusammendrücken zu backen, und darauffolgendes Extrahieren mit Äther bis zur Erschöpfung. Die ätherischen Auszüge werden bis auf etwa 10% des Drogengewichtes abdestilliert und der Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser so lange ausgeschüttelt, bis eine Probe der wässerigen Schüttelflüssigkeit mit MAYERS Reagens kein Alkaloid mehr erkennen läßt. Die vereinigten sauren wässerigen Ausschüttelungen werden hierauf mit etwas Tierkohle und Blankit gebleicht und geklärt und nach dem Alkalisieren mit Soda wieder mit Äther erschöpfend aus-

geschüttelt. Diese ätherischen Lösungen werden nach dem Auswaschen mit Wasser so weit eingedampft, daß das Aconitin zu krystallisieren beginnt; die ausgeschiedenen Krystalle werden nach etwa 24^h abgesogen, die Mutterlauge abermals eindestilliert bis zur beginnenden Krystallisation und dies so oft wiederholt, als noch eine Krystallabscheidung erfolgt. Die schließlich nicht mehr krystallisierenden Endlaugen enthalten das Aconitin amorph. und werden hierauf verarbeitet, entweder indem man sie niederdampft und das getrocknete Material fein pulvert, oder indem man die Alkaloide wieder in saurem Wasser aufnimmt, nach dem Ausfällen absaugt, nachwäscht und trocknet. Auf seinen Gehalt an krystallisiertem Aconitin kann man die amorphen Basen prüfen mittels Perchlorsäure nach den Angaben von H. SCHULZE und G. BERGER (vgl. o.), wonach das Aconitinperchlorat schwer löslich ist.

Das so gewonnene krystallisierte Aconitin bildet farblose, tafelförmige, bei 197—198° schmelzende Krystalle (nach dem Ergänzungsbuch zum *D. A. 4, Schmelzp.* bei etwa 194°). In Wasser ist es nur sehr wenig löslich, leichter in (37 Tl.) absolutem Alkohol, in 34 Tl. Alkohol von 90%, in 5,5 Tl. Benzol, in etwa 40 Tl. Äther sowie in Chloroform; von Petroläther wird es dagegen kaum gelöst. Die Lösungen zeigen alkalische Reaktion.

Zur Identifizierung und zur Prüfung des Handelspräparates auf Reinheit benutzt man einerseits die Fällungen mit Jodlösung und Gerbsäurelösung in der wässerigen Lösung des salzsauren Salzes, andererseits die Bestimmung der Asche, die höchstens 0,1% betragen darf. In *konz.* Schwefelsäure sowie in *konz.* Salpetersäure muß sich reines Aconitin ohne Färbung auflösen. Die wässerige Lösung des Aconitins schmeckt anhaltend brennend scharf, jedoch nicht bitter (Verunreinigung durch Pikroaconitin); sie lenkt das polarisierte Licht nach rechts ab, während die wässerigen Salzlösungen links drehen.

Zur Bestimmung des Aconitins in den Wurzelknollen und den aus ihnen dargestellten Präparaten, z. B. der Aconittinktur, verfährt man in ähnlicher Weise wie bei der Darstellung. Die Bestimmung kann sowohl gewichts- wie maßanalytisch vorgenommen werden. Die von CAESAR & LORETZ (deren Jahresbericht 1911) empfohlene KELLERsche Methode geht folgenden Weg:

13 *g* mittelfein gepulverte Aconitknollen werden in einer Arzneiflasche von 200 *cm*³ Inhalt mit 130 *g* Äther und 7 *g* (15%iger) Natronlauge eine halbe Stunde lang oft und kräftig durchschüttelt. Alsdann wird der in eine zweite, gleich große Arzneiflasche so gut wie möglich abgegossene Äther, behufs Reinigung, mit 1 *g* Wasser ausgeschüttelt. Nach völliger Klärung wird durch einen Wattebausch filtriert, und 100 *g* Ätherlösung (= 10 *g* Aconitpulver) werden nacheinander mit 30, 15 und 15 *g* verdünnter Salzsäure (1 + 99) in einem Scheidetrichter ausgeschüttelt. Die vereinigten sauren Flüssigkeiten werden nach Zusatz von Natronlauge wieder nacheinander mit 25, 10 und 10 *g* Chloroform durchschüttelt und die durch ein kleines glattes Filter (das später mit etwas Chloroform nachgewaschen wird) gelaufenen Chloroformlösungen in einem gewogenen ERLENMEYER-Kölbchen verdunstet. Zur Beseitigung der letzten Chloroformanteile ist der Aconitinrückstand noch 3 mal mit je 5 *cm*³ Äther aufzunehmen und wieder zur Trockne zu verdampfen. Die Menge des bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Rückstandes, mit 10 multipliziert, gibt den Prozentgehalt der Aconitknollen an. Selbstverständlich muß beim Filtrieren der Äther- und Chloroformlösung das Filter möglichst bedeckt gehalten werden. Die Natronlauge kann auch zweckmäßig durch Sodalösung oder Ammoniak ersetzt werden. — Zur maßanalytischen Bestimmung wird das gefundene Alkaloid mit einigen Kubikzentimetern Alkohol aufgenommen und nach Zusatz von etwa 20 *cm*³ Wasser und einigen Tropfen Hämatoxylinlösung mit $^n/_{10}$-Salzsäure titriert. 1 *cm*³ von dieser entspricht 0,0645 *g* Aconitin.

Will man diese Methode auf Aconittinktur anwenden, so dampft man in einem Kolben eine genau abgewogene Menge (etwa 60 *g*) auf dem Wasserbade ein, setzt 60 *g* Äther und 3,5 *g* Natronlauge hinzu, schüttelt während einer halben Stunde wiederholt und kräftig und behandelt dann 50 *g* der klaren Ätherlösung in der bei der Untersuchung der Wurzelknollen üblichen Weise.

Bestimmungsmethoden sind aufgenommen in *D. A. 4, Ph. Jap. 3, Ph. Belg. 3, Ph. Helvet. 4* und *Ph. U. St. A. 8* (mit Veränderung in Additions and Corrections, May 1907). *D. A. 6* hat Tubera Aconiti überhaupt fallen gelassen.

Das Aconitin wird arzneilich innerlich gegen Rheumatismus und Neuralgien sowie als temperaturherabsetzendes Mittel bei Pleuritis und Pneumonie, äußerlich in Salben ebenfalls gegen Neuralgien angewendet; als größte Einzelgabe gilt 0,0005 *g*, als größte Tagesgabe 0,0015 *g*. Es gehört zu den starken Giften.

Literatur: G. SCHULZE, *Arch. Pharmaz.* **244**, 136, 165 [1906]. – G. SCHULZE und E. BIERLING, ebenda **251**, 8 [1913]. – H. SCHULZE und A. LIEHNER, ebenda **254**, 567 [1916]. – A. HEIDUSCHKA und N. J. MEISNER, ebenda **261**, 114 [1923]. – H. SCHULZE und G. BERGER, *Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges.* **1924**, 553. *H. Vogtherr (Klein).*

Acridin, eine aromatische, feste Base von der Zusammensetzung $C_{13}H_9N$ wurde 1872 von GRAEBE und CARO im Rohanthracen des Steinkohlenteeres entdeckt (*A.* **158**, 265 [1871]), in dem sie in sehr geringer Menge vorkommt. Sie wird daraus gewonnen, indem man eine dem *Kp* nach geeignete, sehr hochsiedende Fraktion mit verdünnter Schwefelsäure auszieht, das die Sulfate enthaltende rohe Säureharz wiederholt mit Wasser auskocht, aus den Sulfaten die freien Basen abscheidet und diese durch Destillieren und Umkrystallisieren oder durch Sublimieren weiter reinigt. Man kann auch den schwefelsauren Auszug mit Bichromat fällen und die chromsauren Salze durch Umkrystallisieren reinigen (GRAEBE und CARO). Acridin läßt sich ferner den entsprechenden Teerölen mit Alkalibisulfiten als Alkalisalz der Acridansulfosäure entziehen, aus dem durch Einwirkung von Alkalien die Base zurückgebildet wird (WIRTH, *D. R. P.* 440 771). Acridin ist gewöhnlich gelb gefärbt, krystallisiert jedoch in reinem Zustande aus Wasser in farblosen Nadeln. *Schmelzp.* 107°, sublimiert bereits bei 100°, siedet bei 345–346° (*B.* **38**, 2502) und ist mit Wasserdämpfen ziemlich leicht flüchtig.

Acridin löst sich wenig in kaltem, mehr in heißem Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln. Die verdünnten Lösungen fluorescieren blau. Besitzt besonders beim Erwärmen einen eigentümlichen Geruch und übt einen intensiven Reiz auf die Schleimhäute und die Epidermis aus; geringste Mengen, eingeatmet, reizen lebhaft zum Husten und Niesen; seine Darstellung ist daher mit gewissen Unannehmlichkeiten verknüpft, und auf seine Rechnung sind wohl auch die in Anthracenfabriken zuweilen aufgetretenen bösartigen Hauterkrankungen zu setzen (*Chemische Ind.* **1902**, 432, **1906**, 665). Es wirkt stark bactericid (RAAB, *Chem. Ztrlbl.* **1900**, I, 491, 1135).

Schwache, auf Lackmus alkalisch reagierende Base, die nur mit stärkeren Säuren gut krystallisierte Salze bildet, die aber durch siedendes Wasser gespalten werden. Die festen Salze und ihre *konz.* Lösungen sind gelb. Auch sehr verdünnte, fast farblose Lösungen der Salze zeigen prächtige blaue Fluorescenz.

Acridin ist gegen Oxydationsmittel, starke Säuren und Alkalien ziemlich beständig; von Salpetersäure wird es nitriert, von Kaliumpermanganat zu Acridinsäure (Chinolin-α,β-dicarbonsäure), von Natriumbichromat in Eisessig zu Acridon und Biacridonyl oxydiert.

Durch Natriumamalgam in alkoholischer Lösung wird es in Dihydroacridin (Acridan) überführt, das keine basischen Eigenschaften mehr besitzt und auch seinerseits in geringer Menge im Teer vorkommt. Durch Überleiten von Acridindämpfen mit Wasserstoff über Nickel bei 300–320° entsteht α,β-Dimethyl-chinolin.

Acridin selbst findet keine technische Verwendung; verschiedene Derivate, die aber synthetisch gewonnen werden, sind Farbstoffe bzw. Heilmittel (s. u. Acridinfarbstoffe).

Sielisch (Weger).

Acridinfarbstoffe. Hierunter versteht man die Farbstoffe, die sich vom Acridin (s. d.) ableiten; jedoch werden diese Farbstoffe nicht aus dem Acridin des Steinkohlenteers selbst dargestellt, sondern durchweg synthetisch aufgebaut. Technisches Interesse haben nur Aminoacridine, u. zw. solche, bei denen die Aminogruppen in p-Stellung zum Acridinkohlenstoff sich befinden.

Von dem Acridin selbst leitet sich des weiteren das Phenylacridin ab, das die Muttersubstanz des ältesten Farbstoffes dieser Klasse, des von A. W. v. HOFMANN entdeckten Chrysanilins oder Phosphins[1], ist. Dieses bildet sich als Nebenprodukt bei der Fuchsinschmelze und spielte während längerer Zeit in der Lederfärberei eine Rolle. Es färbt ein stumpfes Gelbbraun und wurde, da es beim Dämpfen völlig beständig und sich auch mit Chlorat ätzen läßt, viel in der Kattundruckerei benutzt. Durch die Untersuchungen von O. FISCHER sowie von KÖRNER wurde

[1] Es kommt auch unter dem Namen Canelle OF und Vitolingelb 5G in den Handel.

seine Konstitution als Diaminophenylacridin festgestellt. Seine Bildung in der Fuchsinschmelze kann durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:

$$NH_2-C_6H_3(CH_3) + NH_2-C_6H_4-NH_2 + 4\,O = NH_2-C_6H_3 \langle C(C_6H_4NH_2) \cdot N \rangle C_6H_4 + 4\,H_2O.$$

Im Jahre 1887 hat dann RUDOLPH den ersten synthetischen Acridinfarbstoff, das Benzoflavin, dargestellt, das von ÖHLER in den Handel gebracht wurde. Es entsteht durch Kondensation von Benzaldehyd mit m-Toluylendiamin und Abspaltung von Ammoniak aus dem gebildeten Diaminoditolylphenylmethan (I); das so gebildete Phenyldiaminoditoluylhydroacridin (II) wird schließlich durch Oxydation in den Farbstoff (2,7-Dimethyl-3,6-diamino-9-phenyl-acridin-Chlorhydrat) umgewandelt:

$$\text{I. } 2\,(CH_3)(NH_2)C_6H_3-NH_2 + C_6H_5\cdot COH = (CH_3)(NH_2)C_6H_3-CH(C_6H_5)-C_6H_3(CH_3)(NH_2) \cdot NH_2\,NH_2 + H_2O \rightarrow$$

$$\text{II. } (CH_3)(NH_2)C_6H_2 \langle CH(C_6H_5) \cdot NH \rangle C_6H_2(CH_3)(NH_2) \rightarrow (CH_3)(NH_2)C_6H_2 \langle C(C_6H_5) \cdot N \rangle C_6H_2(CH_3)(NH_2).$$

Nach der gleichen Synthese stellte BENDER im Jahre 1889 das entsprechende Acridinderivat unter Verwendung von Formaldehyd her, das von *Leonhardt* unter dem Namen Acridingelb in den Handel gebracht wurde. Beide Produkte färben tannierte Baumwolle gelb, sind aber nicht mehr im Handel. Später hat dann *Bayer* das ameisensaure Salz des Acridingelbs, das bedeutend leichter als das Chlorhydrat löslich ist, dargestellt, das die *I. G.*, unter dem Namen Aurazin als Ersatz für Auramin auf den Markt bringt. Der Farbstoff ist zwar weniger lichtecht, aber gegen Hitze widerstandsfähiger als Auramin.

Im *D. R. P.* 347 819 haben POULENC FRÈRES gezeigt, daß durch Erhitzen von m-Phenylendiamin mit Ameisensäure oder Oxalsäure, Glycerin und Chlorzink in einfacher Weise das 2,6-Diamino-acridin erhalten werden kann, das wegen seiner antiseptischen Eigenschaften (s. u.) Interesse hat.

Die von RUDOLPH und BENDER aufgefundene Acridinsynthese wurde später verallgemeinert und an Stelle von Toluylendiamin m-Aminodimethylanilin mit Aldehyden verwendet, wobei orange färbende Produkte erhalten wurden. Das Acridinorange NO (Euchrysin) entsteht, wie folgt:

$$(CH_3)_2N-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-N(CH_3)_2 \rightarrow (CH_3)_2N-C_6H_3(NO_2)-CH_2-C_6H_3(NO_2)-N(CH_3)_2 \rightarrow$$

$$(CH_3)_2N-C_6H_3(NH_2)-CH_2-C_6H_3(NH_2)-N(CH_3)_2 \rightarrow (CH_3)_2N-C_6H_3 \langle CH \cdot N \rangle C_6H_3-N(CH_3)_2,$$

während Acridinorange R aus Benzaldehyd und Dimethyl-m-phenylendiamin hergestellt wird.

Ein in diese Klasse gehörender wichtiger Farbstoff ist das von MÜLLER aufgefundene und von der *BASF* in den Handel gebrachte Rheonin (*D. R. P.* 82989). Es entsteht durch Kondensation von Tetramethyldiaminobenzophenon mit m-Phenylen- oder Toluylen-diamin und Erhitzen des gebildeten Auraminderivates mit weiteren

Mengen des salzsauren Diamins unter Zusatz von Chlorzink, wobei erst eine Umlagerung zu einem Triphenylmethanderivat und darauf Ringschluß zum Phenylacridinfarbstoff (Oxydation) erfolgen dürfte.

Während vorstehende Acridinorange als Tetramethyldiaminoacridinderivate anzusprechen sind, hat die *Ciba* alkylierte Acridine hergestellt, die durch Einwirkung von Alkylierungsmitteln auf Acridingelb gewonnen werden, unter dem Namen Patentphosphin (*Ciba*), *D. R. P.* 79703, Aurophosphine oder Brillantphosphine im Handel sind bzw. waren und als vollwertige Ersatzmittel des Phosphins hauptsächlich in der Lederfärberei benutzt werden. Nach den Untersuchungen von F. ULLMANN (*B.* **34**, 4308 [1901]) haben die Alkylierungsmittel der Hauptsache nach auf die Aminogruppen des Acridingelbs eingewirkt und diese alkyliert. In ganz untergeordnetem Maßstabe sind in einigen Marken Verbindungen enthalten, welche die Alkylgruppe am Acridinstickstoff tragen und wahre Acridiniumverbindungen sind. Diese entstehen, wie F. ULLMANN (*B.* **33**, 2470 [1900]; **34**, 4307 [1901]) gezeigt hat, bei der Einwirkung von Dimethylsulfat oder Toluolsulfosäuremethylester auf die Acridingelbbase (I), so daß ihnen in Form ihres Chlorids die Formel II zukommt (2,7-Dimethyl-3,6-diamino-10-methyl-acridinium-chlorid) Homoflavin):

Diese Farbstoffe färben fast genau wie das Ausgangsmaterial, sind aber Salze starker Basen, die zum Unterschied von Acridinfarbstoffen nicht durch Ammoniak gefällt werden. P. EHRLICH hat nun beobachtet, daß vorstehender Acridiniumfarbstoff starke trypanocide Eigenschaften besitzt, und L. BENDA (*B.* **45**, 1790) hat dann auf seine Veranlassung das Chlormethylat des 3,6-Diamino-acridins nach bekannten Methoden hergestellt. Die ganz hervorragend antiseptischen Eigenschaften dieser Verbindung wurden von BROWNING, einem Schüler EHRLICHS, entdeckt. Sie wirkt stärker bactericid als die meisten gebräuchlichen Antiseptica (*Chem. Ztrlbl.* **1922**, I, 657). Das von BENDA hergestellte Produkt wird von *Cassella* als Trypaflavin, in Form von Tabletten als Panflavin in den Handel gebracht. In England findet es unter der Bezeichnung Flavin und Acriflavin ausgedehnte Verwendung, ebenso wie das Homoflavin. Eine Kombination mit Silbernitrat ist unter dem Namen Septacrol (*Ciba*) im Handel. Weitere Untersuchungen haben gezeigt, daß auch andere Acridinderivate wertvolle antiseptische Eigenschaften besitzen. So ist ein Derivat des Homoflavins, das 2,7-Dimethyl-3-dimethylamino-6-amino-10-methyl-acridinium-

Rivanol

chlorid als Diphtosan (*I. G.*) im Handel. Wichtig ist ferner die nach dem *D. R. P.* 360 421 und Zusätzen von MACK und FERLE hergestellten 9-Aminoacridinderivate, die durch Umsetzung von 9-Halogenacridinen mit Ammoniak entstehen. Das wichtigste Produkt ist das von der *I. G.* als Wundantisepticum in den Handel gebrachte Rivanol, das 2-Aethoxy-6,9-diamino-acridin.

Ferner sei noch das Sinflavin (*I. G.*) sowie das von RIEDEL in den Handel gebrachte Tetrophan erwähnt, das Dihydronaphthacridin-mesocarbonsäure ist und gegen Sklerose, Tabes u. s. w. benutzt wird.

Literatur: J. T. HEWITT, Dyestuffs derived from Pyridine, Quinoline, Acridine and Xanthene. 1922. *F. Ullmann.*

Acridinorange NO (*I. G.*) ist das Chlorzinkdoppelsalz des Tetramethyldiamino-acridins. Über seine Herstellung s. *D. R. P.* 59179, *Friedländer* **3**, 290 sowie BIEHRINGER (*Journ. prakt. Chem.* [2] **54**, 243). Pulver, das sich in Wasser und Alkohol mit orangegelber Farbe und grüner Fluorescenz löst. Es wird für tannierte Baumwolle und Seide besonders im direkten Druck und Ätzdruck verwendet und bietet durch seine verhältnismäßig gute Seifenechtheit einen Ersatz für die allen Acridinfarbstoffen gemeinsame Lichtunechtheit. Verwandte Marken sind Acridinorange GG und N der *I. G.* sowie DH und CR von *Durand.* *Ristenpart.*

Acrolein, Acrylaldehvd, $CH_2:CH \cdot CHO$, ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von unerträglichem, die Schleimhäute stark angreifendem Geruch, löslich in 2—3 Tl. Wasser. *Kp* 52,4°. D_4^{20} 0,8410. Es polymerisiert sich leicht. Seine Lösung wird durch Zusatz geringer Mengen schwefliger Säure oder ihrer Salze haltbar gemacht (*Kalle, D. R. P.* 109 053). Diese Stabilisierung kann auch durch geringe Mengen bestimmter Phenole (Pyrogallol, Hydrochinon) bewirkt werden (CH. MOUREU, CH. DUFRAISSE und P. ROBIN, *D. R. P.* 340 871; *Compt. rend. Acad. Sciences* **170**, 26 [1920]). Acrolein reizt und entzündet Haut und Schleimhäute und ist schon in geringsten Mengen stark giftig (N. IWANOW, *Arch. Hygiene* **74**, 307 [1911]).

Es entsteht aus Glycerin durch Wasserentziehung. Darstellung: A. WOHL und C. NEUBERG, *B.* **32**, 1352 [1899]; G. LOCKEMANN und O. LIESCHE, *Journ. prakt. Chem* [2] **71**, 474 [1905]. Ein Gemisch von $^1/_2$ *kg* Rohglycerin und $^1/_3$ *kg* krystallisierter Borsäure wird in einer dünnwandigen eisernen Retorte offen erhitzt, bis kein Wasser mehr entweicht und die Masse sich zu schwärzen beginnt. Dann schließt man das Gefäß und destilliert ab. Die Operation ist in etwa $^3/_4{}^h$ vollendet und liefert 154 *g* Acrolein (50,5% d. Th.). Darstellung mit Phosphorsäure: G. FR. BERGH, *Journ. prakt. Chem.* [2] **79**, 351 [1909]. Sehr zweckmäßig ist auch ein Darstellungsverfahren mit Kaliumbisulfat. Man erhitzt 5 Tl. desselben mit 1 Tl. Kaliumsulfat und 1,5 Tl. Glycerin auf 200° und läßt in dem Maße, wie Acrolein, Wasser u. s. w. abdestillieren, neue Mengen von Glycerin zufließen (CH. MOUREU und A. LEPAGE, *D. R. P.* 360 416; *E. P.* 141 057 [1920]; *Compt. rend. Acad. Sciences* **169**, 885 [1919]). Man erhält aus 10—12 *kg* Glycerin 4—5 *kg* Rohacrolein, das 66% reines Acrolein liefert.

Acrolein kann zur Gewinnung kolloidaler Metalle dienen (N. CASTORO, *Ztschr. anorgan. Chem.* **41**, 126 [1904]; *Gazz. chim. Ital.* **37**, I, 391 [1907]; *Ztschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide* **6**, 283 [1910]). Es ist, besonders mit Formaldehyd zusammen, ein starkes Desinfektionsmittel (*Kalle, D. R. P.* 116 974). Neuere Untersuchungen lassen aber seine Verwendung als Desinfektionsmittel wenig aussichtsvoll erscheinen (A. BERTHELOT, Rev. d'Hyg. **44**, 16; *Chem. Ztrlbl.* **1922**, II, 1198). Es bildet Verbindungen mit Stärke, Gummiarten, Dextrin und Proteinstoffen (*Kalle, D. R. P.* 129 884 und 131 399). Es ist möglich, daß seine Polymerisationsprodukte (CH. MOUREU und CH. DUFRAISSE, *D. R. P.* 349 188) und seine Kondensationsprodukte mit Phenolen (*D. R. P.* 382 903) zur Herstellung schellackartiger bzw. plastischer Massen technische Bedeutung erlangen, s. auch *Kunststoffe* **1927**, 185. *G. Cohn.*

Acykal (TEICHGRÄBER) ist Kalium-Silbercyanid $K \cdot [Ag(CN)_2]$. Farbloses Pulver, in Wasser leicht löslich, mit 54,3% *Ag.* Gegen Gonorrhöe, 1 : 10 000 bis 1 : 5000. *Dohrn.*

Acylieren, hierunter wird ganz allgemein der Ersatz von Hydroxyl- und Aminowasserstoff durch organische Säurereste verstanden. Acylieren ist also der Sammelbegriff für alle diejenigen Operationen, bei denen der Rest der Ameisen-

säure, der Essigsäure, der Benzoesäure und ihrer Derivate sowie der Arylsulfosäuren eingeführt wird.

1. Formylieren. Zum Formylieren organischer Verbindungen wird ausschließlich Ameisensäure benutzt. Da sie jetzt zu verhältnismäßig billigem Preis im Handel ist, zudem auf z. B. aromatische Amine bedeutend leichter einwirkt als die Essigsäure, so hat sie diese bei verschiedenen Operationen verdrängt. So gelingt es z. B., Anilin durch Erhitzen mit 50%iger Ameisensäure leicht in Formanilid umzuwandeln, $C_6H_5 \cdot NH_2 \rightarrow C_6H_5 \cdot NH \cdot COH$, das als Ausgangsmaterial für die Herstellung von p-Nitroanilin dienen kann.

Während zur Herstellung von Acetylcellulose Essigsäureanhydrid benötigt wird, lassen sich, wie von der A.-G. J. P. BEMBERG in den *D. R. P.* 189 836 und 189 837 gezeigt wurde, die Ameisensäureester der Cellulose sehr leicht schon durch Behandlung der Cellulose mit Ameisensäure unter Verwendung von Salzsäure oder Schwefelsäure als Katalysator herstellen.

2. Acetylieren. Für die Einführung des Acetyl- oder Essigsäurerestes kommen in der Technik Essigsäure, Essigsäureanhydrid und ev. Acetylchlorid in Betracht. Thioessigsäure wird nicht benutzt.

Die Acetylierung von Alkoholhydroxylgruppen gelingt hie und da durch Behandeln des betreffenden Alkohols mit Eisessig. So bildet sich z. B. das Acetin (s. d.) durch längeres Kochen von Glycerin und Eisessig. In einigen Fällen ist der Zusatz von Katalysatoren, wie Schwefelsäure oder Salzsäure, notwendig, so z. B. bei der Herstellung von Essigsäureäthylester. An Stelle der Säuren wurde von P. SABATIER (*Compt. rend. Acad. Sciences* **152**, 1044 [1911]) auch Titan- und Thoroxyd, von HAUSER Berylliumoxyd (*Chem. Ztg.* **37**, 146 [1913]) vorgeschlagen, jedoch werden die Verfahren nicht technisch ausgeführt. Wichtig dagegen dürfte das in dem *D. R. P.* 434 279 der *I. G.* beschriebene Verfahren sein, wonach diese Ester flüchtiger organischer Säuren herstellt, indem sie die Dämpfe von mit Alkohol gemischten Säuren bei erhöhter Temperatur auf hochaktive Kohle einwirken läßt. Die Verwendung von wasserfreien Ausgangsmaterialien ist nicht notwendig. 79%ige Ameisensäure liefert bei 150° Äthylformiat in 91%iger Ausbeute. Butylacetat kann mit Essigsäure von 50% hergestellt werden.

Unter Verwendung von Essigsäureanhydrid dagegen verläuft die Acetylierung ohne Katalysator, jedoch ist das Verfahren technisch meistens unrationell.

Für komplizierte hydroxylhaltige Verbindungen, die in Eisessig zudem nicht löslich sind, wie z. B. die Cellulose, dient ausschließlich Essigsäureanhydrid zur Acetylierung. Diese gelingt besonders glatt unter Verwendung von Katalysatoren, wie Schwefelsäure, Salzsäure u. s. w. (s. Acetylcellulose).

Säurehydroxylgruppen lassen sich sowohl mit Essigsäureanhydrid als auch mit Acetylchlorid acetylieren. In letzterem Falle werden die Säuren in Form ihrer trockenen Natriumsalze verwendet (s. auch Essigsäureanhydrid):

$$CH_3 \cdot CO_2Na + CH_3 \cdot COCl = (CH_3 \cdot CO)_2O + NaCl$$

Phenolhydroxyle können durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid acetyliert werden. Geringe Mengen von Pyridin und Schwefelsäure wirken auch hier außerordentlich beschleunigend auf die Reaktionsgeschwindigkeit (*Chem. Ztrlbl.* **1909**, II, 515). So wird z. B. Acetylsalicylsäure (s. d.) unter Verwendung von Schwefelsäure als Katalysator technisch hergestellt:

$$C_6H_4 \begin{cases} -OH \\ -CO_2H \end{cases} \rightarrow C_6H_4 \begin{cases} -O \cdot CO \cdot CH_3 \\ -CO_2H. \end{cases}$$

Eine sehr hübsche Methode zur Einführung von Acetylresten in Phenolhydroxyle rührt von A. EINHORN her (*D. R. P.* 105 346 sowie *A.* **301**, 7 [1898]). Sie beruht darauf, daß man das Phenol und die betreffende Säure in Pyridin löst und Phosphoroxychlorid hinzugibt. Hierauf bildet sich wohl in erster Linie das entsprechende Säurechlorid, das dann unter dem Einfluß des Pyridins mit dem Phenol reagiert.

So entsteht z. B. aus Guajacol und Monochloressigsäure Chloracetylguajacol, das als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Guajasanol dient (s. Formel).

$$C_6H_4(OH)(OCH_3) \rightarrow C_6H_4(O \cdot CO \cdot CH_2Cl)(OCH_3).$$

Man kann übrigens ganz allgemein Alkohole und Phenole in Pyridinlösung acylieren unter Verwendung der betreffenden Säurechloride (A. EINHORN, *A.* **301**, 95 [1898]).

Aminogruppen können sowohl mit Essigsäure als auch mit Essigsäureanhydrid acetyliert werden. Hierbei ist das Folgende zu beachten: Die Umsetzung von Anilin, z. B. mit Essigsäure, verläuft relativ langsam und gelingt nur durch 8–10stündiges Kochen der beiden Komponenten. Für jedes gebildete *Mol.* Acetanilid entsteht 1 *Mol.* Wasser. Dieses verdünnt schließlich den Eisessig derart, daß die Reaktion nicht zu Ende geht, indem ein Gleichgewichtszustand eintritt, und man hat deswegen dafür zu sorgen, daß das gebildete Wasser entfernt wird (vgl. Acetanilid):

$$C_6H_5\text{—}NH_2 + CH_3 \cdot CO_2H = C_6H_5\text{—}NH \cdot CO \cdot CH_3 + H_2O$$

Arbeitet man dagegen unter Druck bei höherer Temperatur, wie dies im *D. R. P.* 98070 von MATTHESON empfohlen ist, so kann man verdünnte 50%ige Essigsäure verwenden, jedoch hat sich dieses Verfahren nicht eingebürgert.

Außerordentlich glatt verläuft Acetylierung von primären und sekundären Aminen mit Essigsäureanhydrid. Es genügt hier meistens ein Vermischen der Komponenten ev. unter Verwendung von Eisessig als Verdünnungsmittel, um die Acetylierung zu bewirken. So entsteht z. B. Phenacetin aus p-Aminophenoläthyläther und Essigsäureanhydrid. Handelt es sich um negativ substituierte Amine von geringem basischen Charakter, so muß das entsprechende Amin mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid während längerer Zeit erhitzt werden. Außerordentlich beschleunigend auf den Verlauf der Reaktion wirkt auch hier ein geringer Zusatz von *konz.* Schwefelsäure. So läßt sich z. B. das 1-Acetylaminoanthrachinon sehr leicht herstellen. Jedoch entstehen bei dieser Methode auch sehr oft Diacetylderivate (*Chem. Ztrlbl.* **1909**, II, 1219).

Ganz allgemein verwendet man zur Acetylierung beständiger primärer aromatischer Basen, wie Anilin, Naphthylamin, aus Preisrücksichten Eisessig, während Essigsäureanhydrid für die Acetylierung von Aminen dient, die entweder schwer oder gar nicht von Eisessig angegriffen werden und sich bei etwaigem langen Erhitzen zersetzen würden.

3. Einführung des Oxalsäurerestes. In einigen wenigen Fällen wird an Stelle der Acetylgruppe der Rest der Oxalsäure in aromatische Amine eingeführt. So entsteht z. B. Oxanilid durch Erhitzen von Anilin mit Oxalsäure,

$$2\, C_6H_5 \cdot NH_2 + H_2C_2O_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5 + 2\, H_2O,$$

jedoch haben derartige Verbindungen keine große Verwendung als Ausgangsmaterial gefunden.

4. Einführung des Milchsäurerestes. Der Milchsäurerest läßt sich in aromatische Amine in ähnlicher Weise wie der Oxalsäurerest einführen. So entsteht z. B. das Lactylderivat des p-Phenetidins (Lactophenin) nach den Angaben des *D. R. P.* 70250 der Chemischen Fabrik vorm. GOLDENBERG, GEROMONT & CO. durch Erhitzen von milchsaurem p-Phenetidin:

$$NH_2\text{—}C_6H_4\text{—}OC_2H_5 + CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H \rightarrow CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH\text{—}C_6H_4\text{—}OC_2H_5.$$

5. Einführung des Benzoylrestes, Benzoylieren. Der Benzoylrest $C_6H_5 \cdot CO$ kann auf die gleiche Weise in die Aminogruppen und in Hydroxylgruppen eingeführt werden wie der Acetylrest. Man verwendet hierzu hauptsächlich Benzoesäure und Benzoylchlorid, während das Benzoesäureanhydrid in der Technik kaum benutzt wird. So läßt sich z. B. das Benzoylguajacol (Benzosol) nach dem

D. R. P. 55280 von *M. L. B.* leicht derart herstellen, daß man Benzoylchlorid auf Guajacol bei Gegenwart von Alkali einwirken läßt (Reaktion von SCHOTTEN-BAUMANN):

$$C_6H_4\left\langle{OH \atop OCH_3}\right. + ClCO \cdot C_6H_5 + NaOH = C_6H_4\left\langle{O \cdot CO \cdot C_6H_5 \atop OCH_3}\right. + NaCl + H_2O.$$

Um die Isolierung des Benzoylchlorids zu umgehen, kann man das Säurechlorid während der Reaktion selbst aus der Säure und Phosphorchloriden herstellen. Diese von M. v. NENCKI aufgefundene und im *D. R. P.* 38973 niedergelegte Reaktion dient z. B. zur Herstellung des Salols. Zu diesem Zwecke werden Salicylsäure, Phenol und Phosphoroxychlorid auf 120—130⁰ erhitzt:

$$C_6H_4\left\langle{OH \atop CO_2H}\right. \rightarrow C_6H_4\left\langle{OH \atop CO \cdot OC_6H_5}\right.$$

Jedoch verlaufen derartige Umsetzungen nie so glatt wie bei Verwendung von salzsäurebindenden Mitteln.

Will man rein aromatische Amine benzoylieren, so kann man, wenn die Amine stark basisch und beständig sind und ein längeres Erhitzen auf hohe Temperatur vertragen, hierzu Benzoesäure benutzen. So läßt sich z. B. Benzanilid durch Erhitzen von Anilin und Benzoesäure auf 180—200⁰ sehr leicht herstellen:

$$C_6H_5{-}NH_2 \rightarrow C_6H_5{-}NH \cdot CO \cdot C_6H_5.$$

Würde man Benzoylchlorid hierfür anwenden, so wäre dafür Sorge zu tragen, daß die frei werdende Salzsäure entweder durch ein zweites *Mol.* Anilin oder durch Zusatz von Kaliumbenzoat gebunden wird.

Handelt es sich dagegen um die Benzoylierung von schwach basischen Aminen, deren salzsaure Salze bei höherer Temperatur sich in die Base und Salzsäure zersetzen, so ist Benzoylchlorid ein ganz vorzügliches Mittel zur Einführung des Benzoesäurerestes. Nach dieser Methode läßt sich z. B. Benzoyl-1-aminoanthrachinon durch Erhitzen von 1-Aminoanthrachinon mit Benzoylchlorid bei Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie Toluol oder Nitrobenzol, in vorzüglicher Ausbeute erhalten:

$$C_{14}H_7O_2{-}NH_2 + ClCO \cdot C_6H_5 = C_{14}H_7O_2{-}NH \cdot CO \cdot C_6H_5 + HCl.$$

Nach dieser Methode werden eine große Anzahl von Algolfarbstoffen von *Bayer* hergestellt. An Stelle von Benzoylchlorid können andere der aromatischen Reihe angehörige Säurechloride zur Einführung von Acylresten benutzt werden. Es ist übrigens nicht notwendig, die Säurechloride vorher in reinem Zustande zu isolieren, sondern man kann auch sehr gut derart verfahren, daß man die Säure in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie Toluol z. B., durch Hinzugabe von Phosphorpentachlorid oder Thionylchlorid in das entsprechende Säurechlorid verwandelt, das Aminoanthrachinon hinzufügt und bis zur Beendigung der Salzsäureentwicklung erhitzt. Dieses Verfahren dürfte immer da mit Vorteil angewendet werden, wo die Darstellung des betreffenden reinen Säurechlorids mit Schwierigkeit verbunden ist, wie z. B. bei der Salicylsäure.

Es ist selbstverständlich, daß die zuletzt beschriebenen Reaktionen auch unter Verwendung von Säureanhydriden vorgenommen werden können, jedoch sind diese meist mit Ausnahme von Benzoesäureanhydrid nicht sehr gut zugänglich und bieten auch meistens keinerlei Vorteile vor den Säurechloriden.

6. Einführung von Aryesulfosäureresten. In neuester Zeit wird an Stelle des Formyl-, Acetyl- und insbesondere des Benzoylrestes der Rest von Aryesulfosäure namentlich in aromatische Aminoverbindungen an Stelle von labilen Wasserstoffatomen eingeführt. Als Arylsulfosäurechlorid wird fast ausschließlich das sehr billige p-Toluolsulfosäurechlorid benutzt, das bei der Saccharinfabrikation in großen Mengen abfällt. Die Umsetzung mit o-Anisidin z. B. erfolgt derart, daß man die Base mit der berechneten Menge p-Toluolsulfochlorid bei Gegenwart von

Wasser verrührt und die frei werdende Salzsäure durch Zusatz von Soda oder besser von pulverisierter Kreide neutralisiert. Die so hergestellte Toluolsulfoverbindung läßt sich z. B. in vorzüglicher Weise als Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Nitroderivaten benutzen:

$C_6H_4(NH_2)(OCH_3) \rightarrow C_6H_4(NH \cdot SO_2 \cdot C_7H_7)(OCH_3)$

$NO_2-C_6H_3(OCH_3)(NH \cdot SO_2 \cdot C_7H_7) \rightarrow NO_2-C_6H_3(NH_2)(OCH_3)$

Nach dem *D. R. P.* 157859 der *Agfa* kann man dieses Derivat mit sehr verdünnter Salpetersäure nitrieren, wobei hauptsächlich die entsprechende p-Verbindung entsteht, die sich durch Lösen in Schwefelsäure und Wiederausfällen mit Wasser sehr leicht in das Nitroanisidin überführen läßt. Bei diesem Verfahren wird zwar die Toluolsulfosäure verlorengegeben, aber es hat doch vor derjenigen Methode, bei der das entsprechende Acetylprodukt als Ausgangsmaterial benutzt wird, derartige Vorzüge, daß gegenwärtig diese Verbindung wohl am vorteilhaftesten nach dieser Methode hergestellt werden dürfte. Das Toluolsulfochlorid läßt sich übrigens auch sehr leicht mit hydroxylhaltigen Substanzen in Reaktion bringen. So entsteht z. B. aus 2,4-Dinitrophenol und Toluolsulfochlorid der Toluolsulfosäureester des Dinitrophenols, wobei zum Binden der Salzsäure zweckmäßig Soda hinzugefügt wird:

$$NO_2-C_6H_3(OH)(NO_2) \rightarrow NO_2-C_6H_3(O \cdot SO_2 \cdot C_7H_7)(NO_2) \rightarrow NO_2-C_6H_3(NH \cdot C_6H_5)(NO_2).$$

Diese Ester setzen sich sehr gut mit Aminen um, und es ist dadurch ein einfacher Weg geschaffen, um nitrierte Phenole in die entsprechenden Aminoverbindungen zu verwandeln. Läßt man aber diese Reaktion bei Gegenwart von Diäthylanilin vor sich gehen, so entstehen unter Verwendung von negativ substituierten Phenolen die entsprechenden Chlorderivate. Aus Pikrinsäure entsteht z. B. Pikrylchlorid (F. ULLMANN, *B.* **41**, 1870 [1908]). Über den Mechanismus der letzteren Reaktion s. W. BORSCHE, *B.* **60**, 157 [1927].

Säuren können nach diesem Verfahren auch gut in entsprechende Säurechloride verwandelt werden. *F. Ullmann.*

Adalin (*I. G.*), $(C_2H_5)_2CBr \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, Bromdiäthylacetylharnstoff, wird dargestellt nach *D. R. P.* 225710, indem man Bromdiäthylacetylhaloide auf Harnstoff einwirken läßt, an Bromdiäthylacetylcyanamid Wasser anlagert, Bromdiäthylacetylurethane mit Ammoniak behandelt, Bromdiäthylacetylthioharnstoff in alkoholischer Lösung mit Kaliumpermanganat behandelt oder Diäthylacetylharnstoff mit Brom oder Brom abspaltenden Mitteln behandelt – nach *D. R. P.* 243233, indem man Bromdiäthylacetylisoharnstoffäther (hergestellt nach *D. R. P.* 240353 durch Einwirkung von Bromdiäthylacetylhaloiden auf Isoharnstoffäther oder deren Salze in Gegenwart von alkalischen Reagenzien) in Gestalt ihrer Salze, mit oder ohne Zusatz von Lösungsmitteln oder unter Zusatz von Säuren erhitzt – nach *D. R. P.* 249906 durch Einwirkung von Cyansäure auf α-Bromdiäthylacetamid bzw. von Ammoniak auf α-Bromdiäthylacetylcarbaminsäurechlorid – nach *D. R. P.* 253159 durch Behandlung des aus Bromdiäthylacetylurethan dargestellten α-Bromdiäthylacetylcarbaminsäurebromids mit Ammoniak – nach *D. R. P.* 271682, indem man Bromdiäthylacetylbromid durch Metallcyanat in Bromdiäthylacetylcyanat überführt und dieses mit Ammoniak behandelt – nach *D. R. P.* 262048 (DR. BRUNO BECKMANN, CHEM. FABR., Berlin) durch Einwirkung von Carbaminsäurechlorid auf Bromdiäthylacetamid. Farblose, fast geschmacklose Krystalle vom *Schmelzp.* 115–116°; schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aceton, Benzol. Beim Erwärmen mit Alkali spalten sich Bromwasserstoff und Blausäure ab unter gleichzeitiger Bildung von Äthylcrotonylharnstoff und α-Diäthylhydantoin. Adalin, 1910 in den Arzneischatz eingeführt, ist ein Sedativum mit leicht hypnotischer Wirkung. *Dohrn.*

Adamon (*I. G.*), Dibromzimtsäurebornylester,

$C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$,

wird dargestellt nach *D. R. P.* 252 158 durch Veresterung von Borneol mit Dibromzimtsäure bzw. durch Einwirkung dieser Säure auf Campher; vgl. *D. R. P.* 254 666, nach dem der Dibromhydrozimtsäurefenchylester geschützt wird. Weißes, fast geruch- und geschmackloses Krystallpulver vom *Schmelzp.* 73°, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, Chloroform. Enthält je rund 35% Brom und Borneol. Als Sedativum in Tabletten zu 0,5 *g* im Handel. *Dohrn.*

Adhäsionsfette. Zur Verhinderung des Abgleitens der Treibriemen von den Riemscheiben der Transmissionswellen und Maschinen werden die Riemen mit Adhäsionsmitteln (Treibriemenwachs) behandelt, um auch bei stark gedehnten Riemen ein Durchziehen zu erleichtern und somit das häufige Nachspannen und Kürzen zu vermeiden. In erweitertem Sinne sollen aber gut zusammengesetzte Adhäsionsmittel auch zur Pflege der Treibriemen und Erhöhung ihrer Haltbarkeit und Leistungsfähigkeit dienen. Obschon diese Probleme eine große praktische Bedeutung besitzen, ist ihre Behandlung doch noch gänzlich in den Anfängen begriffen; denn weder die physikalischen Bedingungen, welche hierbei in Frage kommen, noch die chemischen der anzuwendenden Produkte selbst sind genügend geklärt.

Im Gegensatz zu den reinen Treibriemenschmiermitteln, die durch Tränkung der Riemen zur Geschmeidigerhaltung sowie zum Schutz gegen Nässe dienen und auf der Außenseite der Riemen aufgetragen werden, sind die Adhäsionsmittel auf der Innenseite der Treibriemen zu verteilen, wobei die Oberflächenkräfte des hierauf zurückbleibenden Fettfilmes die Hauptrolle spielen.

Wenn auch noch vielfach zur Vermeidung des Rutschens der Riemen, also zur Vermehrung der Reibung bzw. Erhöhung des Haftvermögens des Treibriemens an der Riemscheibe einfach zerstampftes Harz — vielfach sogar noch in Verbindung mit Schlämmkreide oder sonstigen Füllmitteln — zwischen Riemen und Riemscheibe gestreut wird, so verwendet man doch heute in jedem rationell arbeitenden und gut beaufsichtigten Betrieb zur pfleglichen Behandlung des teuren Riemenmaterials besondere fetthaltige Massen, da durch die dauernde Harzung das Riemenmaterial spröde und brüchig wird.

Die Adhäsionsmittel sollen im allgemeinen reibungserhöhend wirken und müssen deshalb eine klebende Eigenschaft ausüben. Diese Klebewirkung darf aber nicht zu stark sein, da der auf der Riemscheibe anklebende Riemen bei jedem Umlauf an dieser Stelle neu hochgerissen wird, wodurch Kraftverluste entstehen. Enthält aber das Adhäsionsmittel zu viel Fettstoffe, welche in das Innere des Riemens eindringen, so wird hierdurch der Riemen zu weich, so daß er sich zieht und zu schlagen beginnt. Zu den Riemenadhäsionsmitteln dürfen also nur solche Stoffe verwendet werden, welche auch bei dauernder Anwendung keinen ungünstigen Einfluß auf das Riemenmaterial auszuüben vermögen, vor allen Dingen also die Riemfasern nicht lockern oder im Laufe der Zeit zerstören. Auch muß die Masse durchaus homogen sein, damit sich auf der Riemenfläche keine Unebenheiten bilden, welche zu einer ungleichen Beanspruchung und schließlich zum Zerreißen des Riemens führen. Andererseits darf das anzuwendende Mittel die Riemen aber nicht schlüpfrig machen, da diese dann auf der glatten Riemscheibe keinen Halt mehr finden können.

Die geeignetste Grundmasse für ein Riemen-Adhäsionsmittel bildet neutrales Wollfett, welches durch entsprechende Öl-, Fett-, Wachs-, Harz- oder Gummizusätze in den gewünschten festen oder salbenartigen Zustand überführt und hierdurch gleichzeitig mit einem gewissen Konservierungsvermögen und erhöhter Adhäsionskraft versehen wird. Die Wahl der geeignetsten Zusammensetzung der Adhäsionsmittel hängt von dem Treibriemenmaterial ab, für welches in der Haupt-

sache Leder, Baumwolle, Hanf, Kamelhaar, Gummi, Balata und Papierstoff in Frage kommen. Der wichtigste Vertreter unter diesen verschiedenen Sorten ist der Ledertreibriemen, welcher zu seiner Geschmeidigerhaltung auch ganz besonders einer sachgemäßen Behandlung mit Schmiermitteln bedarf. Je geschmeidiger das Leder ist, umso besser schmiegt sich der Riemen unter der Wirkung des Luftdruckes, der Drehung und des Eigengewichtes an die Riemscheibe an und umso besser zieht er durch, während seine Zugkraft durch stark klebende Adhäsionsmittel mehr oder weniger gehemmt wird. Die meisten im Handel anzutreffenden Adhäsionsmittel wirken aber wegen ihres hohen Gehaltes an einen klebenden Einfluß ausübenden Zusätzen reibungserhöhend, was an sich also als Nachteil anzusehen ist. In der Praxis werden aber trotzdem stark klebende Präparate verlangt, da ein hiermit behandelter Riemen scheinbar besser durchzieht. Diese erhöhte Klebkraft ist aber nur durch Mitverwendung von Harz und Gummi zu erreichen. Mineralöle dürfen nur in geringem Umfange verwendet werden, da sie auf die Dauer das Leder brüchig machen. Paraffine oder Ceresine dienen nur zur Festigung der Konsistenz, insbesondere bei Adhäsionsmitteln in fester Form. Mit Rücksicht auf den durch den starken Wettbewerb bedingten niedrigen Verkaufspreis kann aber auf die Mitverwendung von Mineralöl und Harz bei der Herstellung von Adhäsionsmitteln nicht ganz verzichtet werden. Bestimmte Normen lassen sich für die im Handel anzutreffenden Präparate, welche sowohl in flüssigem Zustande angeboten werden wie auch in Form von Salben oder festen Blöcken, nicht aufstellen. Am beliebtesten ist mit Rücksicht auf die bequeme Anwendungsweise und Handlichkeit noch die letztere Form, bei welcher die Masse in zylindrische Papphülsen ausgegossen wird.

Die Herstellung des Treibriemenwachses erfolgt lediglich durch Zusammenschmelzen der einzelnen Bestandteile, wobei aber eine Überhitzung zu vermeiden ist. Verseifte Präparate sind kaum noch anzutreffen, abgesehen von gefüllten Adhäsionsfetten, bei welchen zur Erzielung einer helleren Farbe und Erschwerung des Absetzens der Füllmittel meist eine partielle Verseifung mit schwacher Pottaschelauge vorgenommen wird. Vereinzelt dient auch ein Laugenzusatz zum Treibriemenwachs zur Neutralisation der dem Leder schädlichen freien Fett- oder Harzsäure.

Der Versuch der Einführung von Fettemulsionen, welche mit Hilfe von Leimkörpern (z. B. Carragheenschleim) hergestellt werden, hatte bisher keinen Erfolg. Der Gedanke ist aber keineswegs als abwegig zu bezeichnen, zumal derartige Präparate auch mit Gerbstoffen versetzt werden können, um dadurch die Haltbarkeit der Ledertreibriemen zu verlängern.

Als Beispiel für ein Treibriemenwachs in fester Form mögen folgende Zusammensetzungen dienen: 36 Tl. Harz (Kolophonium), 40 Tl. neutrales Wollfett, 16 Tl. Paraffin (50/52°), 8 Tl. Tran oder aber in billigerer Kombination und festerer Konsistenz: 62 Tl. Brauereiablaufpech, 10 Tl. Wollfett, 4 Tl. Knochenfett, 14 Tl. Paraffin, 10 Tl. Montanwachs, roh.

Ein weicheres Adhäsionsfett, dessen Konsistenz durch Erhöhen oder Erniedrigen des Ölzusatzes zu regulieren ist, wird durch Zusammenschmelzen von 22 Tl. Harz, 33 Tl. Wollfett, 20 Tl. Spindelölraffinat, 10 Tl. dickem Harzöl und 15 Tl. oxydiertem Tran oder Ricinusöl gewonnen, während ein flüssiges, zum Kaltauftragen mittels Pinsels geeignetes Adhäsionsfett durch Auflösen von 15 Tl. Harz in 60 Tl. Saponifikatolein und Verdünnen der Lösung mit 15 Tl. Vaselinöl und 10 Tl. Ricinusöl hergestellt werden kann.

Für Textil- und Haarriemen verwendet man fetthaltigere Adhäsionsmittel in Salben- oder flüssiger Form, welche zur Ausfüllung der Gewebeporen und damit Erzielung einer geschlossenen, der Abnutzung stärkeren Widerstand leistenden Lauffläche meist noch mit Füllmitteln versehen werden, so z. B. eine Schmelze, bestehend aus 32 Tl. Harz, 20 Tl. Wollfett, 8 Tl. Talg, 18 Tl. Ricinusöl oder Rüböl und 22 Tl. Talkum, Bolus, Graphit od. dgl. Ein harzfreies Adhäsionsfett für Textilriemen kann durch Erwärmen und inniges Verrühren von 7 Tl. rohem Montanwachs, 23 Tl. neutralem Wollfett und 70 Tl. eingedickter Sulfitlauge hergestellt werden. Auch eine Schmelze von 12 Tl. Paraffin, 3 Tl. afrikanischem Rohgummi, 30 Tl. neutralem Wollfett und 55 Tl. Vaselinöl ergibt ein für diese Riemenart geeignetes Adhäsionsfett.

Bei Gummi- und Balatatreibriemen dürfen fetthaltige Riemenwachse vorstehender Art nicht verwendet werden, da sie die Gummischicht angreifen. Soll die Zugkraft derartiger Riemen erhöht werden, so eignet sich hierzu am besten eine durch Erhitzen hergestellte Mischung von 20 Tl. Glycerinpech mit 75 Tl. Sulfitcelluloseablauge, in welche kurz vor dem Eindicken noch 5 Tl.

Salmiakgeist 0,91 *spez. Gew.* eingerührt wurden. Durch das Glycerinpech, welches zur Erzielung einer weicheren Konsistenz zum Teil durch Glycerin oder Melasse ersetzt werden muß, soll dem starken Eintrocknungsbestreben der Sulfitlauge entgegengewirkt werden, während der Ammoniakzusatz dem Brüchigwerden des Gummis vorbeugen soll.

Für Papierriemen kommen die für Textilriemen empfohlenen Präparate in Frage oder aber Mischungen von Teeröl oder Mineralöl mit Paraffin, da Papier hierdurch am besten gegen die zerstörende Wirkung der Feuchtigkeit geschützt wird.

Aus der Patentliteratur möge das *D. R. P.* 131 316 erwähnt werden, welches ein Verfahren zur Herstellung eines flüssig bleibenden Adhäsionsfettes aus Harz, Ölsäure, Ricinusöl und Vaselinöl betrifft. Andere flüssige Haftungsmittel für Treibriemen werden nach den Patenten Nr. 353 199, 359 224 und 359 225 hergestellt. Diese erstrecken sich auf unter besonderen Bedingungen erzielte Mischungen von Harz mit Mineralöl. Nach *D. R. P.* 313 922 wird ein Adhäsionsmittel in fester Form durch Erhitzen eines Gemenges von Maschinenabfallöl mit Generatorteerasphalt unter Druck gewonnen. Das *D. R. P.* 128 174 schützt ein Verfahren zur Herstellung eines Imprägnierungs- und Adhäsionsmittels in Form einer mit Spiritus verdünnten Mischung von Leinöl und Harzen, während nach *D. R. P.* 247 891 für gewebte Riemen ein aus Bergpech, Kopal und Leinöl bestehender und mit Trocken- und Verdünnungsmitteln versetzter Hartlack genommen wird. Durch *D. R. P.* 269 260 ist ein Verfahren zur Herstellung eines Adhäsionspulvers fur Treibriemen, bestehend aus einem pulverisierten Gemisch von Soda, Magnesiumcarbonat und Harz, geschützt.

Literatur: *Seifensieder-Ztg.* **1917**, Nr. 37; **1921**, Nr. 48; **1923**, Nr. 25. — KÜNKLER, Fabrikation der Schmiermittel. Mannheim 1897. — RUPPRECHT, Schmiermittel. Hannover 1908. — MÜNDER, Chem.-techn. Vorschriften. Augsburg 1926. — LIESEGANG, Kolloidchemische Technologie. Dresden 1927. Abschnitt über Schmiermittel. *Lüdecke.*

Adipinsäure, Butan-α·δ-dicarbonsäure, $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, bildet monoklin prismatische Krystalle vom *Schmelzp.* 151°; Kp_{100} 265°; Kp_{10} 205,50; leicht löslich in Alkohol. 100 Tl. Wasser lösen bei 15° 1,44 Tl., 100 Äther 0,605 Tl. Säure.

Zur Darstellung kann man Petroläther (*Kp* 78—82°) aus Bakupetroleum mit Salpetersäure (*D* 1,42) oxydieren (O. ASCHAN, *B.* **32**, 1771 [1899]). Doch sind Cyclohexanol, durch Hydrierung von Phenol gewonnen, und Cyclohexanon die leichtest zugänglichen und billigsten Ausgangsmaterialien. Die Oxydation dieser Verbindungen zu Adipinsäure kann mit gleichem Erfolg durch Salpetersäure oder Permanganat erfolgen.

Man läßt in 1620 *g* siedender Salpetersäure (*D* 1,33) innerhalb 3ʰ 300 *g* Cyclohexanol, das durch einen Zusatz von 4% Eisessig flüssig erhalten wird, einfließen und kocht dann noch 10′ (A. F. HOLLEMANN, E. H. VAN DER LAAN und H. J. SLIJPER, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **24**, 23 [1905]; L. BOUVEAULT und R LOCQUIN, *Bull. Soc. chim. France* [4] **3**, 436 [1908]; R. LOCQUIN und F. ELGHOZY, ebenda [4] **41**, 445 [1927]). Man suspendiert 60 *g* Cyclohexanol in einer Lösung von 120 *g* Soda in 500 *g* Wasser, trägt bei 15—30° 270 *g* festes Permanganat in kleinen Portionen ein, saugt vom Braunstein ab und versetzt das Filtrat mit 120 *g* *konz.* Salzsäure (C. MANNICH und V. H. HANCU, *B.* **41**, 575 [1908]; J. v. BRAUN und G. LEMKE, *B.* **55**, 3529 [1922]). Darstellung aus Cyclohexanon mit Permanganat: E. ROSENLEW, *B.* **39**, 2202 [1906]; E. E. BLAISE und A. KÖHLER, *Bull. Soc. chim. France* [4] **5**, 682 [1909].

β-Methyl-adipinsäure, $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, krystallisiert aus Benzol in Nadeln vom *Schmelzp.* 93—94° und wird durch Eintragen von 4 Tl. 4-Methylcyclohexanol (aus p-Kresol durch Hydrierung erhalten) in 20 Tl. siedender *konz.* Salpetersäure oder durch Oxydation von 4-Methylcyclohexanon, in Sodalösung suspendiert, mit Permanganat gewonnen (*Bayer, D. R. P.* 221 849).

Die Ester beider Säuren, farblose und fast geruchlose Flüssigkeiten, leicht löslich in organischen Solventien, finden neuerdings als Lösungs- und Gelatinierungsmittel für Celluloseester (Nitrocellulose u. s. w.) Verwendung (ÖSTERREICHISCHE CHEMISCHE INDUSTRIE-AKT.-GES., *Ö. P.* 92778 [1921]; *Bayer, D. R. P.* 317 412; A. HOLL, *Chem.-Ztg.* **51**, 567 [1927]). Hierher gehören:

Adipinsäuredimethylester. *Schmelzp.* 8°; Kp_{13} 115°. Adipinsäurediäthylester. *Schmelzp.* —21°; Kp_{761} 239—241°; Kp_{13} 127°; D_4^{20} 1,0076 (M. VAN RYSSELBERGE, *Bull. Soc. chim. Belg.* **35**, 311 [1926]; *Bull. Acad. roy. Belg.* [5] **12**, 171 [1926]; R. LOCQUIN und F. ELGHOZY, *Bull. Soc. chim. France* [4] **41**, 445 [1927]).

Adipinsäurediisopropylester. Kp_{748} 257°; D^{20} 0,977. Adipinsäuredibutylester. Flüssig. Adipinsäurediisoamylester. Kp_{742} 309°; D^{20} 0,954.

Adipinsäuredicyclohexylester. *Schmelzp.* 38°; *Kp* 315—325°. Adipinsäuredi-methylcyclohexylester (Sipalin A. O. M. der DEUTSCHEN HYDRIERWERKE A.-G., Charlottenburg).

Adipinsäuredibenzylester. Flüssig. Methyladipinsäurediäthylester (Sipalin M. O. A.). Methyladipinsäuredi-methylcyclohexylester (Sipalin M. O. M.). *G. Cohn.*

Adorin (*Schering*) ist ein Paraform (s. d.) enthaltendes Fußstreumittel. *Dohrn.*

Adrenalin, s. Organpräparate.

Adsorption. Hierunter versteht man die Aufnahme von andern Stoffen an der Oberfläche einer Substanz, z. B. von Wasserdampf an einer Glasfläche oder von Farbstoff auf einer Wollfaser. Dringt der adsorbierte Stoff durch Diffusion tiefer in die betreffende Substanz ein, so spricht man gewöhnlich von Absorption. Ganz scharf lassen sich beide Begriffe nicht trennen; am einfachsten dürfte es sein, die Adsorption als den zeitlich ersten Vorgang anzusehen, dem eine Absorption folgen kann. Ebenso schließen sich gerade in vielen technisch wichtigen Fällen, z. B. oft beim Färben oder Gerben, der Adsorption und Absorption chemische Umsetzungen zwischen dem aufgenommenen Stoffe und der aufnehmenden Substanz als dritter Vorgang an.

Der Natur der Sache nach ist das Adsorptionsvermögen einer Substanz umso höher, je größer ihre Oberfläche im Verhältnis zu ihrer Masse ist. Denkt man sich eine gegebene Substanzmenge in immer kleinere Kugeln zerteilt, so nimmt der Inhalt der einzelnen Kugel mit dem Kubus, ihre Oberfläche aber nur mit dem Quadrat des Durchmessers ab; demnach wird durch tausendfache Zerteilung auch die gesamte Oberfläche der gegebenen Substanzmenge tausendmal größer und entsprechend auch ihr Adsorptionsvermögen gesteigert. Daher können feine, lockere Pulver, die von zahllosen winzigen Poren durchsetzte Holzkohle besonders in aktivierter Form (s. Kohlenstoff), ferner das Silikagel (s. Siliciumverbindungen) und die ganze, viel umfassende Gruppe der „Kolloide" große Mengen von anderen Stoffen durch Adsorption binden.

Von der Lösung eines Gases unterscheidet sich die Adsorption grundsätzlich dadurch, daß bei ihr das HENRYsche Gesetz gar nicht gilt. An seine Stelle tritt eine weniger einfache Gleichung von der Form $\frac{x}{m} = a \cdot p^b$, worin x die von der Menge m der adsorbierenden Substanz insgesamt adsorbierte Gasmenge, p den Druck, a und b empirische Konstanten bedeuten. Die Zahlenwerte von a und b sind je nach dem Adsorptionsmittel, dem adsorbierten Gase und der Temperatur verschieden. Z. B. fand CHAPPUIS für Meerschaum und Kohlendioxyd bei 0° $a = 54{,}8$ und $b = 0{,}184$. In allen bisher untersuchten Fällen lag der Zahlenwert von b zwischen 0,7 und 0,1, war also stets kleiner als 1; a bewegt sich dagegen in sehr weiten Grenzen. Im allgemeinen wird ein Gas umso stärker adsorbiert, je leichter es zu verdichten ist, z. B. Kohlendioxyd stärker als Kohlenoxyd.

Mit steigender Temperatur nimmt die Adsorptionsfähigkeit ab. Für Kohlendioxyd und poröse Kohle fand TRAVERS folgende Werte von a und b:

t	a	b
−78°	14,3	0,133
0°	2,96	0,333
35°	1,24	0,461
100°	0,32	0,518

Wie man sieht, nimmt der Adsorptionskoeffizient a rasch ab, während b ansteigt; $b = 1$ würde das HENRYsche Gesetz erfüllen.

Aus einem Gemisch mehrerer Gase werden alle Bestandteile adsorbiert; jedoch wird das für sich stärker adsorbierbare Gas auch aus dem Gemisch vorzugsweise aufgenommen. Durch fortgesetzte Behandlung mit einem anderen Gase kann man ein adsorbiertes Gas allmählich durch das andere verdrängen.

Was die Geschwindigkeit der Adsorption anlangt, so wird der größte Teil des Gases sehr rasch aufgenommen, der Rest meist in einigen Stunden. Bei Gasgemischen dagegen stellt sich das Gleichgewicht nur langsam, oft erst nach Tagen ein.

Für die Adsorption aus Lösungen gilt ebenfalls die oben mitgeteilte Gleichung; nur tritt an Stelle des Gasdruckes die Konzentration c, welche der adsorbierte Stoff in der Lösung besitzt. Es gilt also für den Zusammenhang zwischen Konzentration und adsorbierter Menge die Gleichung: $\frac{x}{m} = a \cdot c^b$

Das Verfahren bei den Messungen ist einfach: Man schüttelt eine gewogene Menge der adsorbierenden Substanz mit einem abgemessenen Volumen der Lösung von bekanntem Gehalt und bestimmt dann den Gehalt der Lösung von neuem. Auf diese Weise hat man die Adsorption von vielen organischen und anorganischen Substanzen, besonders von Farbstoffen, an Blutkohle, Tierkohle, Seide, Wolle, Baumwolle, Kieselgur u. s. w. gemessen. Die Temperatur hat meist nur kleinen Einfluß.

Auch bei den Lösungen ist b ein echter Bruch, dessen Zahlenwert in den untersuchten Fällen sich zwischen 0,11 und 0,52 bewegte. Die a-Werte sind sehr verschieden, aber die Reihenfolge, in welcher sich die Stoffe nach ihrer Adsorbierbarkeit anordnen, ist für viele adsorbierende Substanzen ungefähr dieselbe. Bezeichnet man z. B. für verschiedene Farbstoffe die Adsorptionskoeffizienten an Kohle, Seide, Baumwolle und Wolle mit a_K, a_S, a_B und a_W, so ergibt sich nach FREUNDLICH folgendes:

Farbstoff	$a_K : a_W$	$a_K : a_S$	$a_K : a_B$
Krystallviolett	8,2	21	156
Patentblau	9,9	27	—
Neufuchsin	—	23	155

Geht man von wässerigen Lösungen zu anderen Lösungsmitteln über, so ändert sich die Adsorption. Z. B. wird von Blutkohle aus alkoholischer Lösung nur etwa halb so viel Pikrinsäure aufgenommen wie aus wässeriger Lösung. Oft sind die Unterschiede noch viel größer.

Auch mit Lösungen stellen sich Adsorptionsgleichgewichte gewöhnlich rasch ein, und auch hier kann ein Stoff den andern verdrängen. Die auswählende Adsorption äußert sich gegenüber Neutralsalzen öfter in der Weise, daß sie infolge der Adsorption in Base und Säure gespalten werden, also die überstehende Flüssigkeit, wenn die Base stärker gebunden wird, sauer reagiert.

Abgesehen von der hervorragenden praktischen Bedeutung, welche die Adsorption für die Färberei u. s. w. besitzt, spielt sie auch bei technischen Gasreaktionen eine sehr wichtige Rolle. Z. B. vollzieht sich die Schwefeltrioxydbildung bei dem „Kontaktverfahren“ fast ausschließlich an der Oberfläche der als „Katalysator“ wirkenden festen Substanz. Man kann sich vorstellen, daß hier die reagierenden Gase, Schwefeldioxyd und Sauerstoff, durch die Adsorption stark konzentriert worden sind und deshalb sich viel rascher als im Gasraume miteinander vereinigen. Wahrscheinlich spielt aber der Katalysator dabei auch eine chemische Rolle, indem sich durch seine Vermittelung Zwischenkörper bilden, über die als Brücke die Umsetzung schneller schreitet. Von der festen Substanz diffundiert dann das Reaktionsprodukt SO_3 langsam in den Gasraum, während neue Mengen von SO_2 und O_2 herzutreten. Im allgemeinen darf man sagen, daß ohne die Adsorption an feste Körper Gasreaktionen nur schwer oder gar nicht verlaufen; schon die Gefäßwände haben einen solchen wichtigen fördernden Einfluß. *K. Arndt.*

Aesculin, Glucosid aus Aesculus Hippocastanum. In 5%iger Lösung mit 2—3%igem Natriumcarbonat zu Injektionszwecken. 4%ige Aesculin-Glycerinstärke als Schutz gegen chemisch wirkende Spektralteile (Sonnenbrand, Heliotherapie). *Dohrn.*

Afenil (*Knoll*), Calciumchlorid-Harnstoff $CaCl_2 \cdot 4NH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. Weißes, beständiges Pulver, in Wasser leicht löslich. *Schmelzp.* 158—160°. Im Handel in 10%iger Lösung, Kalkpräparat. *Dohrn.*

Affinitätskonstante. Eine Säurelösung ist umso stärker sauer, je größer die Konzentration der durch elektrolytische Dissoziation abgespaltenen Wasserstoffionen ist. Das Massenwirkungsgesetz fordert nun für das Gleichgewicht zwischen den Kationen (Wasserstoffionen), den Anionen und dem ungespaltenen (neutralen) Anteil der Säure die Gleichung: $C_H \cdot C_A = k \cdot C_N$, worin C_H, C_A, C_N die betreffenden Konzentrationen (in *Mol.* auf 1 *l*) und k eine Konstante bedeuten. Diese Gleichung gilt zwar erfahrungsgemäß nicht für starke Säuren; für schwache Säuren ist aber k ziemlich unabhängig von ihrer Konzentration und bildet daher einen Zahlenausdruck für die Fähigkeit, Wasserstoffionen abzuspalten, d. h. für die Stärke der betreffenden Säure. Man bezeichnet deshalb diese Größe k häufig als Affinitätskonstante. Ebenso bildet für Basen diese Dissoziationskonstante k ein Maß für ihre Fähigkeit, Hydroxylionen abzuspalten, und damit für ihre Stärke.

Die untenstehende Tabelle gibt für eine Reihe von Säuren und Basen den Zahlenwert der Affinitätskonstante *k*.

Stoff	*k*	Stoff	*k*
Essigsäure	$0{,}18 \cdot 10^{-4}$	Arsensäure	$50 \cdot 10^{-4}$
Monochloressigsäure	$15{,}5 \cdot 10^{-4}$	Borsäure	$6{,}6 \cdot 10^{-10}$
Trichloressigsäure	0,2	Kohlensäure (1. Stufe)[1]	$3{,}0 \cdot 10^{-7}$
Ameisensäure	$2{,}14 \cdot 10^{-4}$	(2. Stufe)[2]	$6 \cdot 10^{-11}$
Benzoesäure	$0{,}7 \cdot 10^{-4}$	Phosphorsäure	$9 \cdot 10^{-3}$
Salicylsäure	$10{,}2 \cdot 10^{-4}$	Salpetrige Säure	$6{,}4 \cdot 10^{-4}$
Äpfelsäure	$4{,}0 \cdot 10^{-4}$	Schwefelwasserstoff	$5{,}7 \cdot 10^{-8}$
Milchsäure	$1{,}38 \cdot 10^{-4}$		
Saccharose	$1{,}85 \cdot 10^{-13}$	Ammoniak	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$
Arsenige Säure	$6 \cdot 10^{-10}$	Arsentrioxyd	$1 \cdot 10^{-14}$

K. Arndt.

Afridol (*I. G.*) ist oxymercuri-o-toluylsaures Natrium,

$$HO \cdot Hg \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2Na,$$

dargestellt nach *D. R. P.* 234 054 durch Auflösen von Oxyquecksilber-o-toluylsäureanhydrid in Natronlauge und Einengen dieser Lösung im Vakuum. Hierbei krystallisiert das oxyquecksilber-o-toluylsaure Natrium aus, mit 53,47 % *Hg* und einem Desinfektionswert in 1‰iger wässeriger Lösung, der den Wert einer Sublimatlösung gleichen Quecksilbergehaltes weit übertrifft.

Afridolseife enthält 4 % Afridol; im Gegensatze zu den Sublimatseifen findet in der Afridolseife eine Umsetzung der Quecksilberverbindung mit der Seife zu unlöslichen und unwirksamen Verbindungen nicht statt, die desinfizierende *Hg*-Wirkung bleibt vielmehr erhalten. Afridolseife wird zur Behandlung von Hautkrankheiten, auch zur Händedesinfektion empfohlen. *Dohrn.*

Agalmaschwarz 10 B (*I. G.*), saurer, primärer Disazofarbstoff. Nach dem *D. R. P.* 65651 [1891] (*Cassella*) (*Friedländer* 3, 675) wird der Farbstoff hergestellt, indem Aminonaphtholdisulfosäure H in saurer Lösung mit diazotiertem p-Nitranilin gekuppelt werden. Die rote Lösung wird durch Soda schwach alkalisch gemacht und in die nunmehr blaue Lösung diazotiertes Anilin einfließen gelassen (*Fierz* 130). Das erhaltene dunkelbraune Pulver färbt ein grünliches Schwarz auf Wolle, das licht-, wasch- und schwefelecht ist und gern mit Blauholz zusammen gefärbt wird. *Ristenpart.*

H_2N OH NO_2—⬡—$N=N$— NaO_3S— ⬡⬡ —$N=N$—⬡ —SO_3Na

Agaricin. Das arzneilich verwendete Agaricin wird aus dem Lärchenschwamm, dem Fruchtträger von Polyporus off. Fr. gewonnen, indem man die Droge mit 85 %igem Weingeist auszieht, diesen Auszug mit Kalk übersättigt und aus dem Filtrat von den ausfallenden Harzen und dem Kalk durch Salzsäure Agaricin abscheidet. Weißes krystallinisches Pulver von bitterem Geschmack, wenig löslich in Wasser und in kaltem Weingeist, leichter in warmem, in Äther und in Alkalien. Es stellt ein Gemenge mehrerer Stoffe dar (Thoms und Vogelsang, *A.* **357**, 145 [1907]). Hauptbestandteil ist Agaricinsäure,

$$HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot CH(C_{16}H_{33}) \cdot CO_2H + 1\tfrac{1}{2}H_2O,$$

also eine Cetylcitronensäure; *Schmelzp.* 141,5—142°; perlmutterglänzende Blättchen. Anwendung des Agaricins gegen Nachtschweiße, namentlich der Phthisiker.

Wismutoxyjodidagaricinat entsteht nach *D. R. P.* 138 713 (*Riedel*) durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf einfach basisch agaricinsaures Wismut oder von Wismutoxyjodid auf Agaricinsäure oder deren Salze. *Dohrn.*

[1] Bei 18°.
[2] 2wertige Säuren spalten sich stufenweise; z. B. Kohlensäure zerfällt erst in das Anion HCO_3' und das Kation $H^{\cdot}$; in der zweiten Stufe zerfällt das Anion HCO_3' in $H^{\cdot}$ und das 2wertige Anion CO_3''.

Agavefaser, je nach der Herkunft auch Aloehanf, Bombay-Aloehanf, Domingohanf, Sisal, Tampiko, Campechehanf, Mexicanfibre und Mexicangras genannt, wird aus den Blättern verschiedener Agaven gewonnen. Die Agaven L. gehören zur Gattung der Amaryllideen und sind in zahlreichen Arten in allen tropischen und subtropischen Gegenden verbreitet.

Je nach der Agaveart und dem Ursprungsort unterscheidet man die Pitafaser aus der Agave americana L., die Istlefaser oder Tampiko aus der A. heteracantha Zucc., beide in Mexiko und Texas einheimisch, den Sisalhanf aus A. rigida Mill. bzw. A. sisalana, auch in Westindien und Deutsch-Ostafrika angebaut, weiter den Bombay-Aloehanf aus A. vivipara L., in Ostindien wild wachsend. In Westindien werden die Agaven zur Fasergewinnung auch unter dem Namen Kerrato angebaut.

Die dickfleischigen, stachligen, 1—3 *m* langen, bis zu 20 *cm* breiten, graugrünen Blätter enthalten im Marke eine sehr widerstandsfähige Faser. Die Gewinnung erfolgt entweder in sehr primitiver Weise mit Hilfe eines hölzernen Schabmessers, besser mit Hilfe des Raspadors. Es ist dies eine breite, hölzerne Scheibe, die parallel mit der Achse Bronzemesser trägt und etwa 100 Umdrehungen in der Minute macht. Durch einen hölzernen Bremsklotz wird das zu bearbeitende Blatt angedrückt, wobei die fleischigen Teile entfernt werden. Bei Großkultur empfiehlt sich die Verwendung einer entsprechenden Maschine; sehr verbreitet ist die „Neue Corona“ von FR. KRUPP, Magdeburg-Buckau. Die Ausbeute an Faser ist gering; sie bleibt in den Grenzen von 1—5% vom Blattgewicht. Die Rückstände, die reich an Kohlehydraten sind, können durch Gärung auf Spiritus verarbeitet werden (angeblich etwa 10 *hl* Spiritus, 95%ige, pro 1 *ha* mit 2000 Pflanzen).

Die Agavefaser ist leicht, gelblichweiß und glänzend; sie ist härter und weniger biegsam als der Manilahanf, dagegen stärker und elastischer als der gewöhnliche Hanf. Die Faserlänge des Sisalhanfs beträgt 0,75—1,2 *m*; andere Faserarten sind kürzer: 0,30—0,75 *m*.

Die Hauptverwendung ist zur Herstellung von Tauen, Schnüren, Seilen u. s. w. Weiter findet die Agavefaser Verwendung für Packtücher, Kaffeesäcke, Teppiche, zum Teil auch als Rohstoff für Polsterungen und für die Papierfabrikation, dann für Bürsten und teilweise für Hüte. Das Hauptproduktionsland ist Mexiko (insbesondere Yucatan), welches gegen 100 000 *t* mit einem Handelswert von etwa 50 Million. M. produziert. Die größte Menge geht nach den Vereinigten Staaten, wo die Verarbeitung auf Taue u. s. w. erfolgt.

Literatur: J. BEAUVERIE, Les textiles végétaux. Gauthier-Villars, Paris 1913.

E. Grandmougin.

Agit (*Heyden*), eine Kombination von Calciumsalicylat und -lactat mit Acetylsalicylsäure. Steigerung der Wirkung durch die Calciumdarreichung. *Dohrn.*

Agobilin (GEHE & CO. A.-G., Dresden) sind Tabletten, von denen jede 0,0889 *g* cholsaures Strontium (hergestellt nach *D. R. P.* 254 530 durch Zusammenbringen von Cholsäure und Strontiumhydroxyd in Lösung), 0,032 *g* salicylsaures Strontium und 0,04 *g* Phenolphthaleindiacetat enthält. Gegen Gallensteinbeschwerden. *Dohrn.*

Agomensin (*Ciba*) ist ein Organpräparat; s. d.

Agurin (*I. G.*), Theobrominnatrium-Natriumacetat,

$$C_7H_8N_4O_2 \cdot NaOH \cdot CH_3 \cdot CO_2Na,$$

mit 58% Theobromin. Weißes, in Wasser leicht lösliches Pulver, hygroskopisch. Relativ reizloses Diureticum. *Dohrn.*

Aichmetall, s. Messing.

Airol (F. HOFFMANN-LA ROCHE A. G., Basel), Wismutoxyjodidgallat, Bismutum oxyjodato-gallatum, Bismutum subgallicum oxyjodatum. Erhalten durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Wismutsubgallat oder von Gallussäure auf

Wismutoxyjodid (*D. R. P.* 80399 und 82593). Enthält etwa 20% Jod. Geruch- und geschmackloses graugrünes Pulver, durch kaltes Wasser langsam, durch warmes rasch zersetzt in die Komponenten; unlöslich in organischen Lösungsmitteln. 1895 als Jodoformersatz eingeführt. *Dohrn.*

Akineton (F. HOFFMANN-LA ROCHE & CO., A. G., Basel), Natriumsalz des Phthalsäure-monobenzylamins, in Wasser lösliches, injizierbares Benzylderivat. Wirkung spasmolytisch, Anwendung an Stelle von Papaverin. Befindet sich nicht in Deutschland und der Schweiz im Handel, jedoch in Österreich. *Dohrn.*

Akkumulatoren sind elektrische Sammler. Fußend auf der 1854 von SINSTEDEN gemachten Beobachtung, daß Bleiplatten, welche längere Zeit in verdünnter Schwefelsäure für die Wasserzersetzung gedient hatten, nach Unterbrechung des Primärstromes einen kräftigen, diesem entgegengesetzten Sekundärstrom zu liefern vermögen, hat GASTON PLANTÉ eine Formierung von Bleiplatten zur Speicherung von Energie ausgeführt. Er schickte durch 2 Bleiplatten, die in verdünnte Schwefelsäure tauchten, den Strom abwechselnd in der einen, dann in der andern Richtung hindurch, erzeugte auf den Platten schließlich größere Mengen von porösem festhaftenden Blei bzw. Bleisuperoxyd und erreichte damit die Aufspeicherung größerer Elektrizitätsmengen. Abgesehen von den Kosten war das Verfahren in dieser Art der Ausführung viel zu zeitraubend, um sich technisch zu bewähren. FAURE, SELLON und VOLCKMAR schlugen einen andern Weg ein. Nach vielen vergeblichen Versuchen kamen sie schließlich dazu, in ein Gitterwerk von massivem Blei die aktive Masse in Form einer Paste hineinzustreichen (Mennige und Schwefelsäure für die Anode, Bleiglätte oder Bleipulver für die Kathode) und erhärten zu lassen. Solche Platten ließen sich rasch zu bedeutender Kapazität mit Hilfe des Stromes formieren. Den Gebrüdern TUDOR gelang es dann, die Herstellung der Anoden durch eine Kombination der PLANTÉ-Formierung und der Formierung gepasteter Platten wesentlich zu verbessern.

In neuerer Zeit sind neben dem Bleiakkumulator auch Sammler mit alkalischem Elektrolyten vorgeschlagen worden. Nach den WADDEL-ENTZ-Patenten hergestellte Typen eines Kupfer-Zink-Elements (Cupron-Element) dienten eine Zeitlang zum Betrieb von Straßenbahnwagen. Die Zellen litten aber dauernd an bedenklichen inneren Störungen, die nicht beseitigt werden konnten, so daß sie als technische Akkumulatoren aufgegeben werden mußten. Neben dem Bleisammler hat bis jetzt nur der alkalische Nickel-Eisen-Sammler eine, wenn auch beschränkte technische Bedeutung erlangt.

I. Der Bleiakkumulatur.

1. Theorie. Der Bleiakkumulator ist ein galvanisches Element, dessen positiver Pol aus einem Satz von porösen Bleisuperoxydplatten besteht. Den negativen Pol bildet ein ähnlich gebauter Satz aus Bleischwammplatten. Als Elektrolyt dient eine etwa 22–27%ige reine Schwefelsäure[1], die der bestleitenden Säure nahe kommt.

Die stromliefernden Vorgänge im Bleisammler.

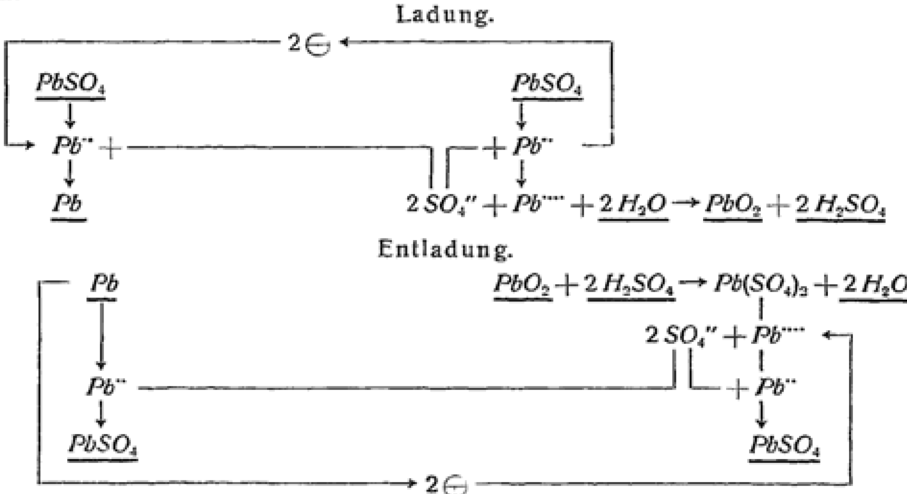
a) An der Kathode: In verdünnter Schwefelsäure hat das Blei die Tendenz, je 2 Elektronen aus seinem Atom an die Elektrode abzugeben und 2wertige positive Bleiionen zu bilden. Sein Potential gegenüber der Normalwasserstoffelektrode erreicht hierbei etwa –0,2 *V*. Bei Stromentnahme (Abfluß der Elektronen von der Kathode) geht entsprechend Bleiion in Lösung und bildet mit den SO_4-Ionen der Schwefelsäure fein krystallisiertes Bleisulfat, das sich in den Poren der Kathode festhaftend niederschlägt. Die Entnahme von 2 × 26,8 *Amp.-h* entspricht der Bildung von 1 *Mol.* Bleisulfat.

b) An der Anode: In verdünnter Schwefelsäure nimmt Bleisuperoxyd gegenüber der Wasserstoffelektrode ein Potential von etwa + 1,8 *V* an, das dem Übergang des 4wertigen Bleis im Bleisuperoxyd in Bleisulfat entspricht. Bei Stromentnahme (Zufluß von Elektronen von der Kathode her durch eine metallisch leitende Verbindung) wird zunächst das 4wertige Blei des Bleisuperoxyds durch Aufnahme von je 2 Elektronen zur 2wertigen Stufe reduziert. Dann folgt durch chemische

[1] *Spez. Gew.* 1,16–1,20. Bei transportablen Sammlern wählt man etwas stärkere Säure, etwa 27–35%, *spez. Gew.* 1,20–1,27.

Reaktion mit den SO_4-Ionen des Elektrolyten die Bildung von fein krystallisiertem Bleisulfat, das sich in den Poren der Anode festhaftend niederschlägt. Auch an der Anode bedingt die Entnahme von $2 \times 26{,}8$ *Amp.-h* die Bildung von 1 *Mol.* Bleisulfat.

Bei der Ladung verlaufen die oben beschriebenen Vorgänge im umgekehrten Sinn: An der Kathode wird das Bleisulfat zu Blei reduziert und eine äquivalente Menge Schwefelsäure gebildet. An der Anode erfolgt die Bildung von Bleisuperoxyd neben der äquivalenten Menge Schwefelsäure. Nach F. FOERSTER (s. Literatur) lassen sich die Vorgänge sehr anschaulich durch das folgende Schema darstellen:



2. Technische Herstellung. In der Technik wird eine große Zahl von Plattentypen hergestellt, die sich in vielen Einzelheiten unterscheiden. Die Mehrzahl der sinnreichen Vorschläge aber, kompliziert gebaute Gitterträger für die Elektrodenmasse anzuwenden, hat sich in der Praxis nicht bewährt, so daß mit der steigenden Konkurrenz auf diesem Gebiete die Zahl der für den Großbetrieb wirklich lebensfähigen Plattenkonstruktionen sich auf wenige Typen beschränkt. Hier kann nur von den leitenden Gesichtspunkten beim Bau des Sammlers die Rede sein.

a) Anfertigung der Kathoden. Die Kathoden sind mit wenigen Ausnahmen gepastete Bleiplatten: In ein Rahmen- oder Gitterwerk von massivem Blei wird ein aus Bleipulver und verdünnter Schwefelsäure hergestellter Teig gestrichen und gepreßt, der alsbald erhärtet und eine dauerhafte Platte darstellt. Die sog. Rahmenplatte besteht aus einem dünnen Gerüst von Hartblei (mit 4% *Sb*), in das die aktive Masse mit dem Halt an den Kanten eingesetzt ist. Gegenüber der aktiven Masse tritt das tragende Gerüst ganz zurück. Die Kapazität der Rahmenplatte ist größer als diejenige anderer Konstruktionen; sie eignet sich besonders für langsame Entladung, besitzt aber im Vergleich zu andern Masseplatten eine kürzere Lebensdauer. Auf 1 *kg* können 40—60 *Amp.-h* kommen (bei positiven Rahmenplatten sogar 60—100 *Amp.-h*).

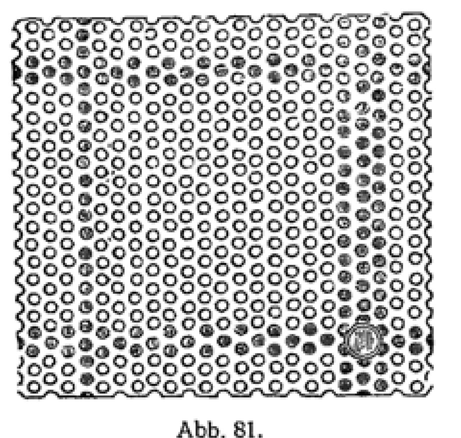


Abb. 81.

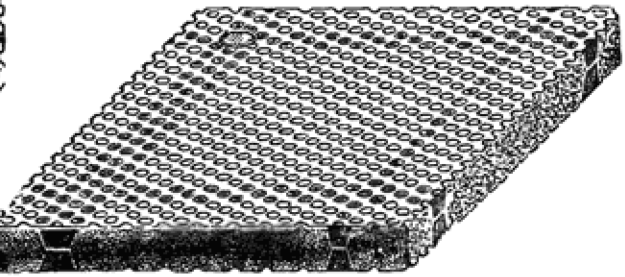


Abb. 82.

Abb. 81 u. 82. Schematische Darstellung einer Kastenplatte.

Aus der Gitterplatte hat sich dann die 2teilige Kastenplatte entwickelt. An Stelle eines Gitters treten hier 2 dünne, siebartig durchlöcherte Bleiplatten, deren Ränder einen verstärkten Rahmen tragen. Ein Kuchen aus aktiver Masse wird auf das eine Netz gebracht und das andere daraufgelegt, worauf die Platten mit Stiften, die in den Rändern dafür vorgesehen sind, vernietet werden[1].

Die Abb. 81 und 82 stellen schematisch eine Kastenplatte dar, Abb. 83 eine fertig montierte Kathode. Während des Gebrauches zeigt reiner Bleischwamm die Eigenschaft, zu schrumpfen, wobei sich seine Porosität verringert und Stückchen der Masse aus den Platten herausfallen können. Durch gewisse indifferente, mineralische oder organische Zusätze läßt sich die Schrumpfung verhindern und sogar eine gewisse Quellung des Bleischwamms bewirken.

Die Kapazität der Kathodenplatten muß etwas größer bemessen werden als die der Anodenplatten, weil sich bei jenen die Kapazität langsam vermindert[2], bei diesen aber durch Selbstformation erhöht. Man wählt die Zahl der Kathoden stets um 1 größer als die der Anodenplatten und stellt die letzteren zwischen die Kathoden hinein. Diese Anordnung ist für die Anodenplatten unbedingt nötig, weil sie eine einseitige Belastung auf die Dauer nicht ertragen.

b) Anfertigung der Anoden. Zuweilen werden auch die Anoden als Rahmen- und Gitterplatten ausgebildet.

Die Paste ist in diesem Falle ein Teig aus Mennige und verdünnter Schwefelsäure. Solche Platten sind besonders gegen mechanische Erschütterungen empfindlich.

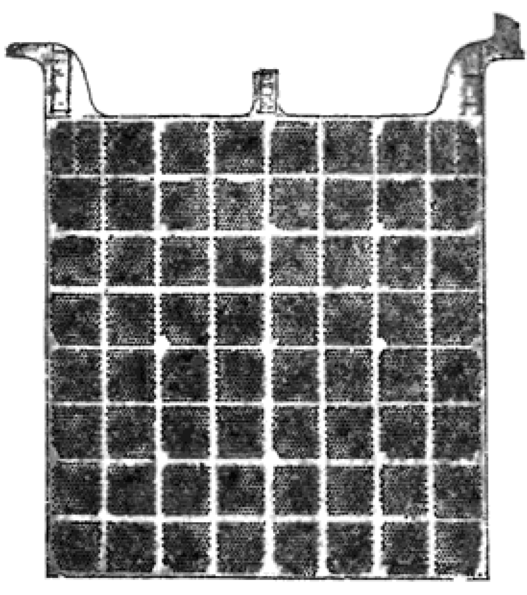


Abb. 83. Fertige Kathode.

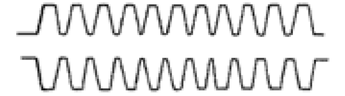


Abb. 84. Bleigerüst.

Ihrer großen Kapazität wegen aber benutzt man sie in kleinen Batterien für elektrische Fahrzeuge. In größeren Batterien aber zieht man die widerstandsfähigeren Großoberflächenanoden vor, von denen weiter unten die Rede ist. Der Umstand, daß durch die Formierung nach PLANTÉ sehr fest haftendes Bleisuperoxyd erhalten wird, veranlaßte die Gebrüder TUDOR, die elektrische Formierung mit dem Pastenverfahren zu verbinden. Ein durch Guß erzeugtes Bleigerüst (Abb. 84) wird zu 0,2—0,3 der erforderlichen Kapazität elektrisch formiert, der Rest der aktiven Masse aber nach dem Pastenverfahren aufgetragen. Die aufgetragene Paste hat nur vorübergehend ihre Aufgabe zu erfüllen. Im Laufe von 1—2 Betriebsjahren wird die Pastenmasse durch die wiederholten Ladungen und Entladungen wieder herausgespült. Inzwischen hat aber eine langsame PLANTÉ-Formierung des Bleikerns stattgefunden, welche reichlich die ausgespülte Pastenmasse ersetzt. Mittlerweile hat man auch gelernt, die PLANTÉ-Formierung in 5—10 Tagen bis zur vollen Kapazität durchzuführen. Zu diesem Zwecke wird eine Bleiplatte mit künstlich vergrößerter Oberfläche in chlorsaurer oder überchlorsaurer Lösung elektrisch formiert. Die

[1] Durch diese Art der Herstellung wird vermieden, daß sich die Löcher in den Deckplatten mit aktiver Masse dicht verschmieren, was beim direkten Auftragen der Paste auf die Gitter geschehen würde.

[2] Bei Kastenplatten ist der Betrag sehr gering.

Platten mit der vollen Kapazität werden dann elektrisch zu Bleischwammplatten reduziert, indem man sie als Kathoden gegen neu zu formierende Platten schaltet, nach der Reduktion vollständig ausgewaschen und nun in Schwefelsäure endgültig anodisch formiert. Bei der ausschließlich elektrischen Formation läßt sich die Oberflächenentwicklung der Platten weiter treiben als bei dem oben beschriebenen kombinierten Verfahren nach TUDOR.

Für die Herstellung der Großoberflächenanoden wird nach dem Gießverfahren der AKKUMULATOREN-AKTIENGESELLSCHAFT IN HAGEN I. W. zunächst ein Rippenkörper (Abb. 85) gegossen, dessen Oberfläche zweckmäßig 8mal größer ist als die Oberfläche der Platte[1]. Er wird im warmen Zustand aus der Form entfernt.

Die Gitter- und vor allem die Kastenkathode einerseits und die Großoberflächenanode andererseits sind heute die Elektroden der großen stationären Batterien.

Die kleinen Batterien für den Automobilbetrieb besitzen für beide Elektroden besonders dünne Gittermasseplatten. Durch die Wahl von möglichst leichten Gitterträgern hat man es dahin gebracht, bis zu 30 *Wh* pro 1 *kg* Zellengewicht unterzubringen. Das geschieht freilich sehr auf Kosten der Lebensdauer der Zelle. Nach 150—200 Entladungen bedürfen gewöhnlich die positiven Platten der Erneuerung. Für große Triebwagenzellen benutzt man in der Regel Großoberflächenanoden und leicht gebaute Kastenplatten.

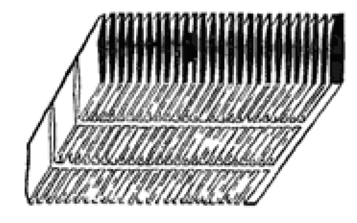


Abb 85. Stück des Kerns der positiven Platte.

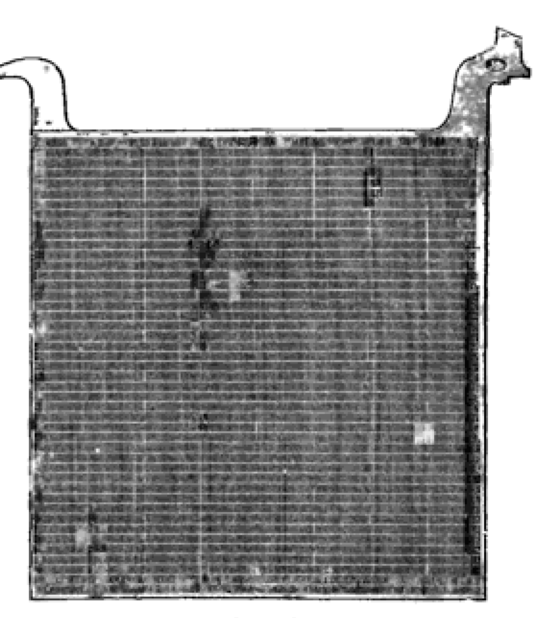


Abb. 86. Fertige positive Platte.

Ganz enorme Anforderungen werden an die für Unterseeboote bestimmten Zellen gestellt. Es handelt sich da um Entladezeiten innerhalb 1^h.

Die Platten der Bleiakkumulatoren sind bei kleineren Zellen in Trögen aus Hartgummi, Celluloid oder Glas angeordnet. Um Kurzschlüsse zu vermeiden, gibt man den Platten gewöhnlich eine Führung an den Seiten der Tröge oder stellt Glasröhren zwischen die Platten hinein. Damit abfallende Teilchen am Boden keinen Kurzschluß erzeugen können, dürfen die Platten nicht auf den Boden der Zelle reichen. Bei kleineren Typen stehen die Platten häufig auf dreikantigen Isolierschienen. Bei größeren Typen aber hängen sie stets an Nasen, die am obern Rand des Troges aufliegen. In der Hagener Fabrik hat man die isolierenden Glasröhren zwischen den Platten mit Vorteil durch Holzstäbchen ersetzt, denen zuvor die löslichen Salze durch einen Auslaugeprozeß entzogen worden sind. Diese Brettchen geben gewisse organische Substanzen in geringer Menge an den Elektrolyten ab, welche dazu beitragen, die Schrumpfung der Kathodenmasse zu verhindern, was der Lebensdauer und Kapazität der Platte sehr zustatten kommt. Zellen von mehr

[1] Eine stärkere Oberflächenentwicklung des Rippenkörpers ist mit Rücksicht auf die Volumenvergrößerung bei der Bildung des PbO_2 nicht zweckmäßig.

als 500 *Amp.-h* werden nicht mehr in Glaskasten, sondern in Holztröge, die mit Bleiblech ausgefüttert sind, eingebaut.

3. Eigenschaften. In geladenem Zustande zeigt ein Bleisammler, der mit der üblichen 22—27%igen Schwefelsäure gefüllt ist, eine elektromotorische Kraft von 2 *V*. Mit steigender Säurekonzentration steigt auch die elektromotorische Kraft der Zelle, indem sich das Kathodenpotential wenig nach der unedeln, das Anodenpotential merklich nach der edeln Seite verschiebt.

Die Beziehung der elektromotorischen Kraft zur Säurestärke kommt in der folgenden, von F. STREINTZ empirisch gefundenen Formel zum Ausdruck:

$$EMK = 1{,}85 + 0{,}917\,(S - S_0),$$

wobei S das *spez. Gew.* der Säure, S_0 dasjenige des Wassers bei der Beobachtungstemperatur bedeutet. Sehr gering ist der Einfluß der Temperatur auf den Wert der elektromotorischen Kraft. Pro Celsiusgrad ändert sich diese um etwa $^1/_{100000}$ ihres Wertes.

Während der Entladung bei normaler Stromdichte, die für gewöhnliche, stationäre Zellen mit gepasteten Elektroden 0,5—1 *Amp.* pro Quadratdezimeter beträgt, für Zellen mit Großoberflächenplatten aber bis zum 4fachen Wert ansteigt, sinkt die Klemmenspannung bald von 2 auf 1,94 *V* und von da ganz allmählich, den größten Teil der Entladung beanspruchend, auf 1,88 *V*. Von diesem Punkt an fällt dann die Spannung verhältnismäßig rasch ab. Bei einer über der normalen liegenden Entladestromdichte verläuft die Spannungskurve indessen etwas tiefer. Um eine bestimmte Angabe über die Stromkapazität machen zu können, ist man übereingekommen, die Strommenge, welche der Sammler abgeben kann, bis seine Klemmenspannung um 10% des Anfangswertes gesunken ist, als Stromkapazität zu bezeichnen. Diese zeigt sich, wie die Klemmenspannung, veränderlich mit der Höhe der Entladestromstärke, wie aus folgenden Beispielen hervorgeht[1]. Für einen Sammler mit gepasteter Anode (s. technische Darstellung) ist z. B.

für die Entladezeit	3	5	7	10	h
entsprechend der Stromstärke	12	8	6	4,8	*Amp.*
die Kapazität	36	40	42	48	*Amp.-h.*

Für einen Sammler mit Großoberflächenplatte (s. technische Herstellung) ist z. B.

für die Entladezeit	1	2	h
entsprechend der Stromstärke	37	22	*Amp.*
der Kapazität	37	44	*Amp.-h.*

Ein mit hoher Stromdichte entladener Bleisammler erholt sich, wenn man ihn vor der gänzlichen Erschöpfung einige Zeit ruhig stehen läßt. In dem Maße, wie die in den Platten verbrauchte Schwefelsäure durch nachdiffundierende ersetzt wird, erlangt der Sammler wieder die Fähigkeit, für längere Zeit schwachen Strom zu liefern.

Beim Laden der Zelle enthalten die Platten gegenüber dem Elektrolyten einen Säureüberschuß, der besonders das Anodenpotential erhöht und zur Folge hat, daß die Ladespannung um einige Zehntelvolt über der Entladespannung liegt.

Es ist von größter Wichtigkeit, zu beachten, daß während der Entladung des Akkumulators Schwefelsäure in den Platten gebunden wird[2], die Konzentration des Elektrolyten also abnimmt. Mit Hilfe eines Aräometers kann daher das Fortschreiten der Entladung verfolgt werden. Gegenüber der Elektrodenmasse darf nach dem Gesagten die Menge des Elektrolyten (der Schwefelsäure) nicht unter ein gewisses Minimum herabgesetzt werden. Auf 1 *Amp.-h*-Kapazität müssen mindestens 25 cm^3 Akkumulatorensäure vom *spez. Gew.* 1,18 vorhanden sein. Man hat allerdings für besonders leichte Zellen den Elektrolyten bis auf die Hälfte davon reduziert und seine Konzentration entsprechend erhöht, wodurch freilich die Lebensdauer der Zelle erheblich verkürzt wird.

In frisch entladenem Zustande ist das Bleisulfat an den Platten feinpulverig und geht beim Laden leicht wieder in Blei bzw. Bleisuperoxyd über. Wartet man

[1] Dem Buche von F. FÖRSTER, Elektrochemie der wässerigen Lösungen, entnommen.
[2] Pro 1 *Amp.-h* werden je 3,66 *g* H_2SO_4 in den Elektroden als $PbSO_4$ gebunden.

aber mit dem Laden längere Zeit, so wird das Bleisulfat grobkrystallinisch und krustig und regeneriert sich dann sehr schwer. Man darf den Entladungsvorgang nicht zu weit treiben. Wird nämlich die Sulfatschicht zu dick und infolgedessen die leitende Berührungsfläche zwischen Elektrode und Säure zu sehr vermindert, so kann der Ladevorgang anfänglich nur an einzelnen Stellen stattfinden; dort aber geht er mit viel zu hoher Stromdichte vor sich. Die Gasentwicklung an den Elektroden beginnt viel zu früh und täuscht über das Ende der Ladung. Wiederholte starke Überladungen der Zelle sind zu vermeiden, weil durch die reißende Wirkung der aufsteigenden Gasblasen größere oder kleinere Stückchen aktiver Massen (besonders der Anode) losgerissen werden können. Mit der Ladung geht eine Konzentrationszunahme des Elektrolyten Hand in Hand, so daß man diese durch Spindelung der Akkumulatorensäure messend verfolgen kann.

Das Ende der normalen Ladung[1] zeigt sich dadurch an, daß die Klemmenspannung der Zelle von 2,2—2,3 *V* auf etwa 2,75 *V* steigt. Damit ist eine lebhafte Gasentwicklung an den Sammlerplatten verbunden. An dem Gasen kann man also das Ende der Ladung bei einer gesunden Zelle leicht erkennen. Besonders an Platten, die in Celluloidkasten eingebaut sind, ist das Gasen häufig mit starker Schaumbildung verbunden. Wahrscheinlich wird diese Erscheinung durch geringe Mengen kolloidal in der Schwefelsäure gelöster Substanzen verursacht, die aus dem Celluloid stammen.

Das beste Mittel zur Regeneration der sulfatierten Zellen besteht in wiederholter Ladung mit ganz geringer Stromdichte, die man ganz allmählich auf den normalen Wert steigert. Gewarnt werden muß vor den Geheimmitteln, die als Zusätze zu den Elektrolyten angepriesen werden, zur angeblichen Verbesserung der Zellen.

In bezug auf *Amp.-h* kann man unter normalen Verhältnissen etwa 92% der Ladestrommenge wiedergewinnen. Der Energienutzeffekt freilich ist geringer, da die Ladespannung diejenige der Entladung wesentlich übertrifft (vgl. Abb. 87). Bei normalem Betrieb erreicht man einen Energienutzeffekt von 73—75%.

Der Akkumulator bewahrt die ihm erteilte Ladung nicht beliebig lange auf. Auch ohne daß Strom entnommen wird, geht sowohl an der Anode als auch an der Kathode ein langsamer Sulfatierungsprozeß vonstatten, den man als Selbstentladung bezeichnet.

Vorgänge der Selbstentladung.

1. Blei geht in verdünnter Schwefelsäure unter Wasserstoffentwicklung langsam in Bleisulfat über, weil es unedler ist als Wasserstoff. Metalle, die edler sind als das Blei, wie Arsen, Silber, Kupfer, Gold und Platin, erleichtern die Wasserstoffentwicklung durch Verminderung seiner Überspannung und beschleunigen den eben beschriebenen Selbstentladungsprozeß in hohem Maße. Platin bewirkt z. B. noch im Verhältnis $1:10^6$ zum Elektrolyten rasche Selbstentladung (KUGEL, *Ztschr. Elektrochem.* **13**, 9 und 16 [1892]). Arsen, Gold (dieses sehr selten) und Platin können durch unreine Schwefelsäure in die Zelle gelangen, während Silber und Kupfer wohl meistens als Verunreinigungen der aktiven Masse eingeführt werden (P. SCHOOP, *Ztschr. Elektrochem.* **1**, 239).

2. Die von den Anoden in Lösung gesandten Plumbi-Ionen[2] diffundieren nach der Kathode hinüber und werden da alsbald unter Abgabe von 2 Ladungen in Bleisulfat verwandelt, das sich auf der Elektrode niederschlägt. Andererseits stellen alle diejenigen Punkte, wo das Bleigerüst der Platte und das angrenzende Bleisuperoxyd mit Schwefelsäure in Berührung kommen, kurz geschlossene Lokalelemente dar. An der Berührungsstelle bildet sich aus dem Blei und Bleisuperoxyd allmählich Bleisulfat. Durch diesen Prozeß wird die aktive Anodenmasse mit der Zeit auf Kosten des tragenden Bleigerüstes vermehrt.

3. Fördernd auf die Selbstentladung wirken solche Säuren, die leichtlösliche Bleisalze bilden, wie z. B. Salpetersäure und Salzsäure. (Noch schädlicher sind diese Säuren aber der arbeitenden Zelle. Sie bewirken eine abnorm starke, die Elektroden bald zerstörende Formation derselben.)

4. Ionen, die zwar unedler sind als Blei, aber leicht verschiedene Ladungsstufen annehmen können, wie Eisen[3] und Mangan (L. v. KNORRE, *Ztschr. Elektrochem.* **3**, 362 [1896]), begünstigen die Selbstentladung. In gewöhnlichen stationären Zellen beträgt die Selbstentladung pro Tag etwa 1%.

---

[1] Die Fabriken geben für die Zellen, die sie liefern, die Ladestromstärke und die Ladezeit genau an. Wenn man entsprechend mehr Zeit anwendet, kann die Ladung auch mit einem schwächeren Strom erfolgen. Es ist dagegen nicht zu empfehlen, wesentlich über die vorgeschriebene Stromstärke hinauszugehen.

[2] Plumbisulfat ist in Akkumulatorensäure beträchtlich löslich. K. ELBS fand, daß ein ruhender Bleisammler pro Liter 0,17 *g* Plumbisulfat enthält.

[3] Der Eisengehalt des Elektrolyten soll nicht mehr als 0,008% betragen; vgl. K. ELBS, *Ztschr. Elektrochem.* 7, 261 [1900].

Die großen, stationären Batterien finden Verwendung in elektrischen Kraftzentralen zum Ausgleich der Maschinenbelastung. Hierbei handelt es sich um Aggregate, die bis zu etwa 1000 *KWh* aufzunehmen vermögen. In Betrieben, die sich keiner Unterbrechung der Stromversorgung aussetzen dürfen, werden große Batterien als Momentreserven verwendet. Die Telephon- und Telegraphenzentralen benutzen Batterien, die aus wenigen großen Zellen bestehen. Es werden Typen verwendet, die bis zu 800 und mehr *Amp.-h* liefern. Besonders wichtig sind z. Z. die kleinen leicht gebauten Zellen, welche in den Automobilen als Licht- und Zündungsbatterien verwendet werden.

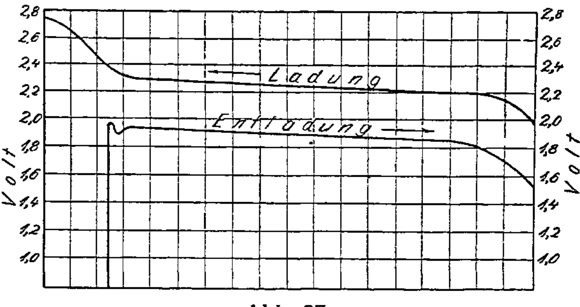


Abb. 87.

2. *Der Edison-Akkumulator (Eisen-Nickel-Sammler).*

In der Edison-Zelle dient hochaktives Eisenpulver als Kathode, feinverteiltes Nickel(3)oxyd als Anode. Der Elektrolyt ist 20%ige Kalilauge. Die aktive Masse der Elektroden befindet sich in Behältern in vernickeltem Eisenblech eingepreßt, die als Träger der Elektrodenmasse dienen und es ermöglichen, diese mit größter Raumersparnis in dem Gefäß der Zelle unterzubringen. Die *EMK* der Zelle beträgt nur 1,2 *V*.

I. Stromliefernde Vorgänge im Edison-Akkumulator.

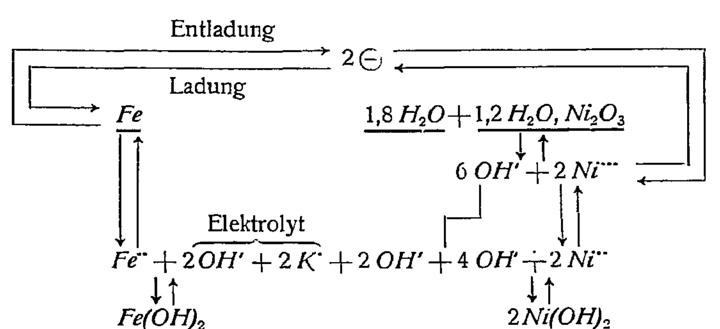
a) An der Kathode: Bei Stromentnahme oxydiert sich das Eisenpulver der Kathode zur Oxydulstufe. Eine Oxydation bis zur Oxydstufe soll dagegen vermieden werden[1]. Um dies in der arbeitenden Zelle zu vermeiden, wird die Kapazität der Kathode größer als diejenige der Anode gemacht. Das Potential der arbeitenden Kathode gegen die Wasserstoffelektrode beträgt etwa 0,7 *V*.

Zur Regeneration des Eisens bei der Ladung ist es nötig, das Potential bis zur lebhaften Wasserstoffentwicklung zu steigern. Diesen Energieverlust suchte Edison durch einen Zusatz von Quecksilber zur Kathodenmasse zu vermindern. Jungner konnte durch einen Zusatz von Cadmium (etwa die Hälfte des Eisens durch Cadmium ersetzt) die Eisenkathode wesentlich verbessern. Die Regeneration solcher Kathoden gelingt praktisch ohne Wasserstoffentwicklung. Die erwähnten beiden Zusätze wirken in der gleichen Weise: sie erhöhen die Überspannung des Wasserstoffs.

b) An der Anode: Dem Nickel(3)oxyd, das als Anodenmaterial dient, setzte Edison anfänglich etwa 20% Flockengraphit zu, um der Masse die nötige metallische Leitfähigkeit zu geben. Später wurde der Graphit durch elektrolytisch erzeugte Nickelflocken ersetzt. Die unerwünschte Schrumpfung der aktiven Masse konnte Edison durch einen Zusatz von Lithiumhydroxyd zum Elektrolyten verhindern. Dieses wird von der arbeitenden Anode selektiv aufgenommen und bedingt wohl infolge der starken Hydration des Lithiumions sogar eine Schwellung der aktiven Masse; diese wird dadurch sehr fest an ihren stromleitenden Träger angepreßt. Die erwähnte Quellungserscheinung weist auf die kolloide Natur der Nickeloxyde hin und zeigt, daß der Elektrolyt, wenn auch in untergeordnetem Maße, an den Anodenvorgängen teilnimmt.

Die Entladung der Anode führt zur Bildung von Nickel(2)oxyd, wobei das Potential der arbeitenden Anode etwa + 0,5 *V* beträgt. Die Regeneration der Anode verlangt ein Potential von etwa 0,7 *V*. Gegen Schluß tritt reichlich Sauerstoffentwicklung auf. Wie F. Förster (l. c.) gezeigt hat, bilden sich bei dieser Phase des Ladungsvorganges erhebliche Mengen von Nickeldioxyd, die aber in der ruhenden Zelle rasch wieder in Sesquioxyd und Sauerstoff zerfallen. Dabei sinkt das Anodenpotential um etwa 0,1 *V*. Nach F. Förster lassen sich die Elektrodenvorgänge der Eisen-Nickel-Zelle in nebenstehender Weise schematisch darstellen:

$$Fe + Ni_2O_3,\ 1{,}2\,H_2O + 1{,}8\,H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_2 + 2\,Ni(OH)_2$$



[1] Vgl. F. Förster, Elektrochemie der wässerigen Lösungen. 1922, 255.

II. Technische Herstellung der Edison-Zelle.

Die Kathodenmasse ist ein hochaktives Eisenpulver, das durch Reduktion von Eisenoxydhydrat mit Hilfe von Wasserstoff bei möglichst niedriger Temperatur (etwa 480°) erhalten wird. Durch Übergießen mit Wasser verliert das Pulver seine pyrophorischen Eigenschaften (*D. R. P.* 170540, s. auch 190263).

Die Behälter der aktiven Masse sind flache, feinperforierte 2teilige, vernickelte Stahltaschen von 75 *mm* Länge, 13 *mm* Breite und 2,5 *mm* Dicke, welche in einen Rahmen aus dünnem vernickelten Eisenblech eingesetzt und durch hydraulischen Druck (150—120 *Atm.*) befestigt werden (Abb. 88).

Als Anodenmasse dient das grüne hydratische Nickeloxyd, das durch Fällung aus wässeriger Lösung erhalten wird. Die Masse wird in perforierte Zylinder aus vernickeltem Eisenblech eingepreßt (Abb. 89). Die erforderliche Leitfähigkeit erhält

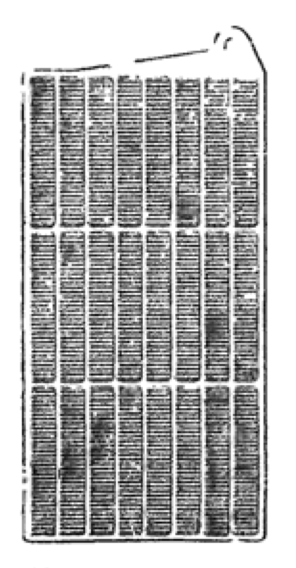


Abb. 88. Kathodenplatte nach Edison.

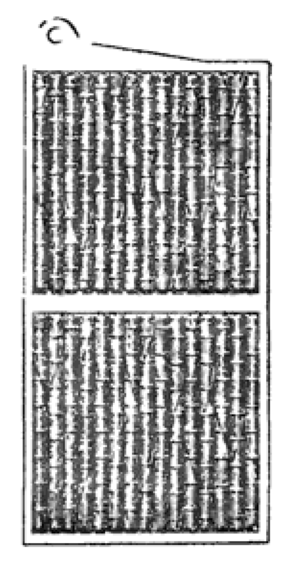


Abb. 89. Anodenplatte nach Edison.

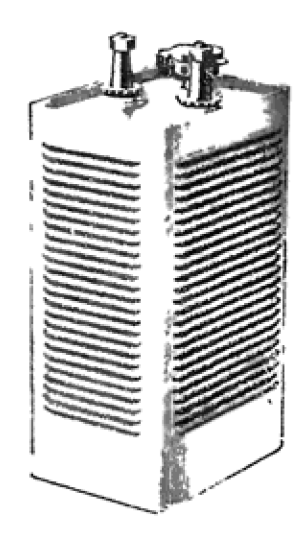


Abb. 90. Edison-Zelle.

die Elektrode durch einen Zusatz von etwa 20% elektrolytisch erzeugten Nickelflittern, d. s. quadratische Blättchen von 1,6 *mm* Kantenlänge und nur 0,00125 *mm* Dicke.

In rascher Folge werden Nickeloxydpulver und Nickelflocken in die Hülsen gefüllt. Dabei fallen die Flöckchen infolge ihrer gleichmäßigen Dicke alle in horizontaler Lage und bilden auf der aktiven Masse eine dünne Schicht von lauter liegenden Blattchen, die sich ringsum gleichmäßig an die Rohrwandung anschmiegt. Im Querschnitt zeigt die gefüllte Hülse sich von mehr als 250 dünnen Nickellagen gleichmäßig durchsetzt. Wie sehr es bei diesem Prozeß auf vollkommen gleichmäßig ausgebildete Nickelflocken ankommt, beweist der Umstand, daß ganz ahnlich aussehende Flocken, die aber durch einen Stampfprozeß aus Nickelblech hergestellt worden sind, sich ihrer Ungleichförmigkeit wegen nicht eignen.

Die gefüllten Hülsen werden gepreßt, automatisch verschlossen und, dicht aneinandergereiht, in einen Rahmen aus vernickeltem Eisenblech eingesetzt (vgl. Abb. 89). Die positiven und die negativen Elektrodenplatten werden nun an geeigneten Stahlbolzen vereinigt und mit wenigen Millimetern Spielraum in die vernickelten Eisenblechkannen eingesetzt. Die erste und die letzte sind stets negative Platten, so daß die Anoden immer zwischen 2 Kathoden stehen. Zwischen die einzelnen Platten sind dünne Hartgummistäbchen gesteckt, um Kurzschluß zu vermeiden. Der Plattensatz ist ferner von der Kanne durch einen dünnen Hartgummieinsatz isoliert, und seine Klemmen sind isoliert durch den Deckel geführt. Abb. 90 stellt eine fertige Zelle dar.

III. Eigenschaften der Edison-Zelle.

Charakteristisch für die Edison-Zelle ist ihre Unempfindlichkeit gegen verschiedenartigste Strombelastung. Entladung mit abnorm hohen Stromdichten bis über die listenmäßige Kapazität hinaus, längeres Stehenlassen in ungeladenem Zustande, ferner ein Laden mit der doppelten normalen Stromdichte schaden dem Sammler nicht. Dagegen soll die Ladestromdichte nicht unter einem Drittel des listenmäßigen Betrages gewählt werden, weil dann die Regeneration der vollen Kapazität nicht erzielt wird. Wie aus der folgenden Tabelle zu erkennen ist, hängt der Nutzeffekt der Zelle in empfindlicher Weise davon ab, wie weit die disponible Kapazität ausgenutzt wird. Ein Nachteil der Zelle ist ihr beträchtlicher Rückgang in der Leistung, wenn ihre Temperatur unter 10° sinkt.

Ladung				Entladung				Nutzeffekt	
Stromstärke in *Amp.*	Zeit in *h*	Mittlere Spannung in *V*	Zugeführte *Amp.-h*	Stromstärke in *Amp.*	Zeit in *h*	Mittlere Spannung in *V*	Entnommene *Amp.-h*	nach *Amp.-h*	nach *Wh*
65	2	1,67	130	45	2	1,25	119	92	68
65	3	1,73	244	45	3	1,23	175	72	52
65	10	1,77	650	45	5	1,23	233	36	25
22	10	1,65	220	17,5	10	1,25	175	80	60

Die Tabelle bezieht sich auf eine Zelle aus 9 negativen und 8 positiven Platten mit je 24 Taschen, welche normalerweise mit 65 *Amp.* zu laden und mit 45 *Amp.* zu entladen ist[1].

Der Nutzeffekt der Edison-Zelle bleibt darnach erheblich hinter demjenigen der Bleizelle zurück, ein Nachteil, der sehr deutlich auch in dem großen Potentialabstand von Lade- und Entladekurve zum Ausdruck kommt. Vgl. Abb. 91.

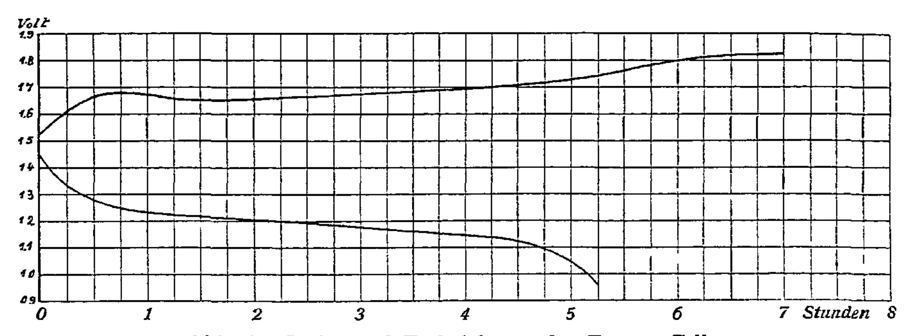


Abb. 91. Lade- und Entladekurve der Edison-Zelle.

Bezüglich der Konzentration der Energiespeicherunng pro Volumen- oder Gewichtseinheit ist die Edison-Zelle von den modernen leichtgebauten Bleizellen erreicht und übertroffen worden. Als spezieller Vorzug der Edison-Zelle wäre ihre lange Lebensdauer zu nennen. Sofern der Elektrolyt nach je 200—300 Ladungen erneuert wird, so verträgt die Zelle mehr als 1000 Ladungen, ohne daß die Kapazität mehr als 10% abnimmt. Voraussetzung dabei ist die Verwendung eines reinen Elektrolyten. Schon ein geringer Gehalt von Sulfidschwefel kann die Kapazität der Zelle bis zur Untauglichkeit verschlechtern. Ähnlich wirkt auch ein Gehalt von Kieselsäure. Chloride, Sulfate oder Nitrate im Elektrolyten bewirken eine rasche Zerstörung der Elektroden.

Nach dem Gesagten ist es einleuchtend, daß der Edison-Zelle im Vergleich zur Bleizelle nur ein beschränktes Anwendungsgebiet offensteht. Dementsprechend ist auch ihre Produktion nicht über einen bescheidenen Rahmen hinausgekommen.

W. D. Treadwell.

[1] Die Tabelle ist dem Werk von F. Förster, Elektrochemie wässeriger Lösungen (1922). S. 272, entnommen.

Akremninseife (CHEM. WERKE VORM. DR. ZERBE, Freiburg i. Br.). Mit Fenchel und Anisöl parfümierte, Alkalipolysulfide enthaltende Natronseife, die beim Waschen H_2S abgibt. Schutzmittel gegen Bleivergiftungen; das an den Händen der betreffenden Arbeiter u. s. w. anhaftende Blei wird in unlösliches und unschädliches Schwefelblei übergeführt. *Dohrn.*

Akrit s. Stellite.

Aktinium s. Radioaktivität.

Aktivin (CHEM. FABR. PYRGOS, G. M. B. H., Radebeul), Chloramin (*Heyden*), Miamin (FAHLBERG), ist das Natriumsalz des p-Toluolsulfochloramids

$$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NClNa + 3\,H_2O.$$

Es wurde 1905 von CHATTAWAY hergestellt und Chloramin genannt und 1916 im Weltkrieg von DAKIN als Wundantisepticum empfohlen. Die reine Verbindung bildet weiße Krystalle, die sich zu etwa 10% in Wasser lösen und bitter schmecken. Der Chlorgehalt beträgt 23%. Das gesamte Chlor ist in aktiver Form vorhanden. Das technische Produkt ist etwa 85%ig. Die Verbindung ist fast geruchlos. Ihre Lösung ist im Gegensatz zu Hypochloriten sehr beständig. Das Aktivin kann z. B. aus kochendem Wasser umkrystallisiert werden. Eine 1,5%ige Lösung verliert im Laufe eines Monats nur den 150. Teil ihres aktiven Chlors durch Selbstzersetzung. Aktivin greift Aluminium, Kupfer, Messing, Rotguß, Zinn, Emaille, Glasur, ungeschütztes Holz, Gummi u. s. w., nicht an. Es verbindet sich nicht mit Eiweiß und ist ungiftig. Stärke wird von Aktivin aufgeschlossen und in lösliche Form gebracht. Gleich den Hypochloriten scheidet Aktivin aus saurer Kaliumjodidlösung Jod ab, entwickelt mit starker Salzsäure Chlor, bleicht Indigolösung u. s. w.

Man stellt Aktivin aus p-Toluolsulfonamid durch Behandlung mit Chlorkalk und Umsetzung des erhaltenen Calciumsalzes mit Kochsalz zum Natriumsalz dar (*D. R. P.* 390 658).

Aktivin hat sich als Desinfektionsmittel, ganz besonders im Brauereibetriebe zum Reinigen von Kellerwänden, Fußböden, Tennen, Tanks, Bottichen, Fässern, Flaschen, Rohrleitungen, Bierdruckapparaten, Filtern, Filtermassen, eingeführt (R. FEIBELMANN, *Wchschr. Brauerei,* **1926**, H. 27). Es ist ein Bleichmittel, das die Baumwollfaser nicht angreift und im Gegensatz zu Perboraten durch Metallteilchen nicht zur katalytischen Selbstzersetzung, die die Faser schädigen würde, gebracht wird. Man braucht es in der Textilindustrie zum Entschlichten und Bleichen von Baumwollwaren, Leinengewebe, Kunstseide, zum Bäuchen roher Wollwaren, in der Küpenfärberei zum Entwickeln des Farbstoffes auf der Faser, zum Entwickeln von Anilinschwarz, zum Abziehen mancher Färbungen, zur Herstellung von Druckfarbenverdickungen, zur Herstellung löslicher Stärke für die Appretur u. s. w. (s. CHEM. FABR. PYRGOS, G. M. B. H., Aktivin in der Textilindustrie). *G. Cohn.*

Aktivitätskoeffizient. Die einfache Beziehung, welche das Massenwirkungsgesetz für das Gleichgewicht zwischen den Ionen und dem ungespaltenen Teil eines Elektrolyten ergibt (s. unter Affinitätskonstante), gilt bekanntlich nicht für starke Elektrolyte, z. B. Salzsäure oder Kaliumchlorid. Diese Abweichung wurde von MILNER, BJERRUM, GOSH und am vollkommensten von DEBYE und HÄCKEL dadurch erklärt, daß Kräfte zwischen den Ionen wirken, welche von ihren elektrischen Ladungen herrühren. Man nimmt heute an, daß die starken Elektrolyte schon in *konz.* Lösung völlig in ihre Ionen zerfallen sind, und erklärt die Tatsache, daß ihre Äquivalentleitfähigkeit mit zunehmender Konzentration abnimmt, dadurch, daß die Ionen durch jene elektrischen Kräfte vom Wege abgelenkt werden. An die Stelle der Affinitätskonstante von schwachen Elektrolyten tritt hier ein „Aktivitätskoeffizient", welcher z. B. aus Messungen der elektromotorischen Kraft berechnet werden kann. *K. Arndt.*

Alapurin = Adeps lanae purissimus; s. Wollfett.

Alaune, s. Aluminiumverbindungen Bd. I, 267, u. Chromverbindungen.

Albargin (*I. G.*), Silbernitrat-Gelatose, Gelatosesilber, wird nach *D. R. P.* 141 967 in der Weise gewonnen, daß man die wässerige Lösung der Gelatosen neutralisiert, mit Silbernitratlösung (gelöst oder in feiner Verteilung) versetzt und dann eindampft oder die Silberverbindung mit Alkohol oder Äther ausfällt, nach *D. R. P.* 146 792, indem man statt Silbernitrat organische Silberverbindungen oder Silberoxyd benutzt, oder nach *D. R. P.* 146 793, indem man das Neutralisationsmittel für die Gelatose erst nach dem Vermischen der Gelatoselösung mit der Silberlösung zugibt. Schwach gelb gefärbtes Pulver, sehr leicht in Wasser löslich; die Lösungen reagieren neutral. Enthält 15% Silber = 23,6% $AgNO_3$ „maskiert", d. h., nicht durch HCl oder H_2S fällbar. Tabletten zu 0,2 *g*, Injektionen zu 0,1 – 0,2%. *Dohrn.*

Albertan (ALBERT LEHMANN, Fahr [Rheinland]) ist Aluminiumpolyphenylat mit 8% Aluminium. Graugelbes, geruchloses Pulver, ungiftig und reizlos, unlöslich in Wasser, besitzt starke Adsorptionskraft, Trockenantisepticum. Wird auch als Salbe benutzt. Brom-, Chlor- und Kupferalbertan haben verstärkte Wirkung. *Dohrn.*

Albertol (CHEM. FABRIK ALBERT, Amöneberg), synthetisches, neutrales, reizloses Kunstharz. Albertol medicinale 110,0, Benzol 100,0, Spiritus 20,0, Paraffinum liquidum, 4,0 zur antiseptischen Verbandfixierung. Über Herstellung und sonstige Verwendung, s. Kunstharze. *Dohrn.*

Albin-Zahnpaste (PEARSON & CO., Hamburg) enthält als wirksamen Bestandteil Wasserstoffsuperoxyd, von beschränkter Haltbarkeit. *Dohrn.*

Albumin, s. Eiweiß.

Alcuenta (CHEM. FABRIK HELFENBERG), wasserlösliche, nicht fettende Salbengrundlagen, deren wesentliche Bestandteile etwa 30% Spiritus, Kaliseife und Natronseife sind. Im Handel mit 33⅓% Quecksilber, 10% Jodkalium, 30% Salicylsäure. Gut resorbierbar. *Dohrn.*

Aldehyde nennt man eine Klasse organischer Verbindungen, welche durch die einwertige Gruppe $-CHO$ charakterisiert sind. Der Name „Aldehyd" ist aus den Anfangsbuchstaben der Worte „**Al**cohol **dehyd**rogenatus" gebildet worden, weil Aldehyde aus primären Alkoholen, die die Gruppe $-CH_2 \cdot OH$ enthalten, durch Entziehung zweier Wasserstoffatome entstehen können. Durch weitere Oxydation gehen die Aldehyde in die Carbonsäuren mit gleicher Kohlenstoffzahl über; sie sind also die Zwischenstufen zwischen diesen und den Alkoholen:

$$R \cdot CH_2 \cdot OH \rightarrow R \cdot CHO \rightarrow R \cdot COOH$$

Die Nomenklatur der Aldehyde leitet sich von der der zugehörigen Säuren ab; also heißt Acetaldehyd der zur Essigsäure gehörige Aldehyd (Äthylaldehyd dafür zu sagen, ist falsch), Propionaldehyd der Aldehyd der Propionsäure, Benzaldehyd der der Benzoesäure u. s. w. Nach der Genfer Nomenklatur wird der Name eines Aldehyds aus dem Namen des zugehörigen Kohlenwasserstoffes durch das Anhängsel -al gebildet, z. B. Äthanal: $CH_3 \cdot CHO$.

Viele Aldehyde kommen in der Natur vor, meist in ätherischen Ölen, aus denen sie leicht isoliert werden können, so von Aldehyden der Fettreihe der Caprylaldehyd, Pelargonaldehyd, Caprinaldehyd, Laurinaldehyd, Myristinaldehyd, das Citronellal und Citral, von Aldehyden der aromatischen Reihe der Benzaldehyd, Cuminaldehyd, Zimtaldehyd, Salicylaldehyd, Anisaldehyd und das Vanillin.

Die künstliche Darstellung der Aldehyde ist, weil viele von ihnen wissenschaftliche und technische Bedeutung haben, auf eine sehr hohe Stufe der Vollkommenheit gebracht worden. Ein Verfahren zur Gewinnung aliphatischer Aldehyde beruht auf der gemäßigten Oxydation primärer Alkohole (s. d.). Nach diesem wird z. B. Formaldehyd aus Methylalkohol erhalten. Ein zweites Verfahren besteht in der Addition von Wasser an Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe, eine Reaktion, die durch katalytisch wirkende Quecksilbersalze ermöglicht wird. Auf diesem Wege kann man Acetylen in Acetaldehyd (s. d.) überführen: $CH \vdots CH \rightarrow CH_3 \cdot CHO$.

Aldehyde der aromatischen Reihe stellt man häufig aus Benzolkohlenwasserstoffen durch Oxydation einer Seitengruppe dar, so den Benzaldehyd aus Toluol. In ähnlicher Weise kann man unter Befolgung besonderer Vorsichtsmaßregeln Anethol zu Anisaldehyd, Isosafrol zu Piperonal, Isoeugenol zu Vanillin oxydieren. Sehr leicht kann man in halogenisierten Kohlenwasserstoffen, z. B. der Form $R \cdot CHCl_2$, das Halogen gegen Sauerstoff austauschen, um zu Aldehyden zu gelangen. Auf diesem Wege erfolgt die Gewinnung des Benzaldehyds aus Benzalchlorid. Oxyaldehyde entstehen aus Phenolen und Phenoläthern durch Einführung der Aldehydgruppe mittels Chloroforms und Alkalilauge (REIMER-TIEMANNsches Verfahren [Darstellung von Salicylaldehyd aus Phenol, von Vanillin aus Guajacol]). Viele spezielle Methoden wird man bei den einzelnen Aldehyden, die in diesem Werk behandelt werden, finden.

Die Aldehyde sind durch starken, oft sehr angenehmen Geruch ausgezeichnet. Sie sind sehr reaktionsfähige Körper; durch ihre leichte Oxydierbarkeit wirken sie als Reduktionsmittel; sie neigen sehr zu Additionsreaktionen, indem sie an das Carbonyl CO der Aldehydgruppe Addenden anlagern; sie lassen sich z. B. aus Gemischen leicht durch Behandeln mit Natriumbisulfit isolieren, wobei sich das im Wasser meist leicht lösliche Natriumsalz einer Sulfosäure: $R \cdot CH(OH) \cdot SO_3Na$ bildet. Zum Nachweis der Aldehyde dienen ihre Kondensationsprodukte mit stickstoffhaltigen Verbindungen, die unter Wasseraustritt sich bilden, so z. B. das Produkt mit Phenylhydrazin:

$$R-CHO + NH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5 = R \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_5 + H_2O;$$

in analoger Weise lassen sich Hydroxylamin, Hydrazin, Semicarbazid u. a. verwenden.

Über einzelne Aldehyde, die für die Technik besonders wichtig sind, s. Acetaldehyd, Benzaldehyd, Chloral, Formaldehyd, ferner auch Acetale, Acrolein, Furfurol und Riechstoffe. *G. Cohn.*

Aldol, β-Oxy-butyraldehyd, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CHO$, ist eine farblose, dicke Flüssigkeit. Kp_{28} 83°; D^{16} 1,194; mischbar mit Wasser und Alkohol, löslich in Äther. Die Verbindung polymerisiert sich beim Aufbewahren leicht zu dem bei 82° schmelzenden, polymeren Paraldol und zersetzt sich schon bei etwa 85° unter Bildung von Crotonaldehyd. Aldol entsteht durch Selbstkondensation von Acetaldehyd: $2\,CH_3 \cdot CHO = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CHO$. Der Prozeß wird durch jede Art von Alkalien, Erdalkalien oder alkalisch reagierenden Salzen eingeleitet und verläuft unter starker Wärmeentwicklung, die durch Kühlung gemäßigt werden muß, um Verdampfen des Aldehyds, Verharzung und Zersetzung des gebildeten Aldols zu verhindern. Als Kondensationsmittel verwendet man z. B. Kaliumcarbonat (ORNDORFF, NEWBURY, *Monatsh. Chem.* **13**, 516 [1892]; MCLEAD, *Amer. chem. Journ.* **37**, 29 [1907]; vgl. NOWAK, *Monatsh. Chem.* **22**, 1140 [1901]; FRANKE und M. KOHN, *Monatsh. Chem.* **27**, 1107 [1906]) oder Natriumsulfit (GRIGNARD und REIF, *Bull. Soc. chim. France* [4] **1**, 114 [1907], vgl. SEYEWETZ und BARDIN, *Bull. Soc. chim. France* [3] **33**, 1313 [1905]). Mit Natronlauge erzielt man Ausbeuten von 83% des Aldehyds (CARBIDE AND CARBON CHEMICAL CORP., *A. P.* 1 598 522; N. GRÜNSTEIN, *F. P.* 518 241), mit Calciumcarbid sogar Ausbeuten von 95–97% (N. GRÜNSTEIN und CHEM. FABRIK FÜR ACETYLENVERWERTUNG AKT.-GES., Frankfurt a. M.; *D. R. P.* 408 239). Vgl. auch *D. R. P.* 269 996, 391 674, 400 310; *E. P.* 179 323 [1922] u. s. w.

Aldol dient zur Darstellung von Kunstharzen, von Crotonaldehyd (*A. P.* 1 587 661; *E. P.* 242 521 [1915]) und von Butylenglykol (O. DALMER, *D. R. P.* 394 116), das als Glycerinersatz vorgeschlagen wird (*BASF, D. R. P.* 397 219). Kondensationsprodukte mit Naphthylamin, Diphenylguanidin dienen als Vulkanisationsbeschleuniger. *G. Cohn.*

Alentina (SCHERINGS GRÜNE APOTHEKE, Berlin), aus Hefe und Malzkeimen hergestelltes Nährpräparat mit 25% Eiweiß und reichem Vitamingehalt. *Dohrn.*

Alfa (Esparto), s. Strohzellstoff.

Alfenide, s. Neusilber.

Algolfarbstoffe (*I. G.*) sind Küpenfarbstoffe, die wegen ihrer meist vorzüglichen Alkali-, Wasch-, Säure-, Chlor- und Lichtechtheit in der Echtfärberei von Baumwolle, Leinen und Kunstseide eine große Rolle spielen. Sie lassen sich in 2 Klassen einteilen; die der linken Hälfte des Spektrums angehörigen werden aus der Hydrosulfit-Natronlauge-Küpe fast sämtlich kalt unter Zusatz von Salz und mit nur 0,2–5 *cm*³ Natronlauge (30° *Bé*) im *l* Flotte gefärbt. Die der rechten Hälfte des Spektrums angehörigen Farben werden dagegen meist bei 40–60° warm, ohne Salzzusatz, und mit 15–20 *cm*³ Natronlauge (30° *Bé*) im *l* Flotte gefärbt. Dieses Zusammentreffen von Farbe und Färbeweise ist natürlich zufällig und wird in Wirklichkeit bedingt durch die verschiedene Löslichkeit der beiden Farbstoffgruppen.

Diejenigen Algolfarbstoffe, die hervorragende Waschechtheit mit gleicher Lichtechheit vereinigen, sind 1922 in das „I-Sortiment" aufgenommen worden und sind seitdem als Indanthrenfarbstoffe im Handel.

Algolblau 3 R ist Dibenzoyldiaminoanthrarufin. Es wird hergestellt durch Benzoylierung von Diaminoanthrarufin nach dem *D. R. P.* 225 232 (*Friedländer* **9**, 1197). Die Küpe ist rotbraun und wird kalt oder warm gefärbt. Zusammen mit Algolrot wird es gerne für Flieder- und Pflaumenblau benutzt. Mit Substraten gemischt, findet es als Pigmentfarbstoff Verwendung.

$C_6H_5 \cdot CO \cdot NH$ OH / CO / CO / OH $NH \cdot CO \cdot C_6H_5$

Algolrosa R-Teig und -Pulver ist Benzoyl-4-amino-1-oxyanthrachinon und wird nach *D. R. P.* 225 232 [1908] (*Friedländer* **9**, 1197) dargestellt durch Benzoylierung von 4-Amino-1-oxyanthrachinon. Es färbt aus der gelbroten Hydrosulfitküpe ein blaustichiges Rosa auf Baumwolle und Seide, chlor- und licht-, aber mäßig seifen- und nicht kochecht.

OH / CO / CO / $NH \cdot CO \cdot C_6H_5$

Algolrot B ist β-Anthrachinon-2-anthra-N-methylpyridonamin und wird nach *D. R. P.* 194 253 [1906] (*Friedländer* **9**, 758) wie folgt dargestellt:

1. 1-Chloranthrachinon + Methylamin gibt 1-Methylaminoanthrachinon. — 2. Acetylierung der Aminogruppe. — 3. Kondensierung zu N-Methylanthrachinonpyridon. — 4. Bromieren in der 4-Stellung. — 5. Umsetzung mit 2-Aminoanthrachinon. Färbt aus gelbroter Hydrosulfitküpe Baumwolle rosa.

CO / HC $N \cdot CH_3$ / C / CO / NH / CO / CO

Die Marke FF extra entspricht Algolbrillantrot 2-B-Teig.

2 G i. T. [1913] dient für echte Lachs- und Scharlachtöne auf Baumwolle, Kunstseide und unbeschwerte Seide. Letztere Färbung hält die Wasserstoffsuperoxydbleiche aus.

Algolbrillantrot 2 B in Teig [1911] ist Dibenzoyl-1,5-diamino-8-oxyanthrachinon und wird nach dem *D. R. P.* 213 500 [1908] dargestellt, indem man durch Eintragen von 10 *kg* 1,5-Dibenzoyldiaminoanthrachinon in 200 *kg* rauchende Schwefelsäure von 5% Anhydrid bei gewöhnlicher Temperatur die Hydroxylgruppe in 8-Stellung einführt. Dunkelroter Teig, der sich rotbraun mit blauroter Blume verküpt und kalt ein klares Rot färbt, das mit Rongalit CL ätzbar ist. In Verbindung mit Indanthrenorange RRK dient es als Ersatz für Türkischrot. Auch für Seide sowie im Kattundruck mit Rongalit C und Natronlauge. *Ristenpart.*

OH $NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ / CO / CO / $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH$

Alival (*I. G.*), α-Joddihydroxypropan, 3-Jod-1,2-dihydroxypropan. $CH_2J \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$. Farblose, seidenglänzende Krystalle, in Wasser und Alkohol leicht löslich, *Schmelzp.* 48–49°. Geschmack bitter, etwas kühlend. Jod-

gehalt 62,8%. 1915 als für jede Applikationsart gleich geeignetes Jodpräparat empfohlen, da es gleichzeitig neurotrop und lipotrop ist und auch in hohen Dosen keine nennenswerten Nebenwirkungen besitzt. Dosis innerlich 0,3 *g* mehrmals täglich; intramuskulär 1 *g* (mit Wasser zu 1 cm^3 gelöst), äußerlich in 10–25%iger Salbe.

Darstellung nach *D. R. P.* 291 541 bzw. 291 922 durch Digestion von Jodalkalien oder Joderdalkalien mit α-Chlorhydrin im Dunkeln bei einer 90° nicht übersteigenden Temperatur. *Dohrn.*

Alizarin, 1,2-Dioxyanthrachinon, ist ein Farbstoff, der im Jahre 1826 von Colin und Robiquet aus dem Krapp (s. unter Farbstoffe, natürliche) isoliert wurde. Der Krapp führte in der Levante den Namen Lizari oder Alizari, wovon dann Alizarin abgeleitet wurde. Im reinen, krystallisierten Zustande bildet es glasglänzende rote Prismen oder Nadeln, die bei 289° schmelzen. In Alkohol und Äther ist es leicht, in Wasser wenig, aber nach Zusatz von Alkalien leicht mit blauvioletter Farbe löslich. 100 Tl. Wasser lösen bei 100° 0,034 Tl. Alizarin. Mit der Erforschung seiner Konstitution haben sich viele Chemiker beschäftigt (vgl. G. Schultz, Chemie des Steinkohlenteers, II, 250 [1901]), bis es im Jahre 1868 Graebe und Liebermann (*B.* **1**, 49 [1868]) durch bahnbrechende Untersuchungen gelang, die Konstitution des Alizarins festzustellen. Mit Hilfe der Baeyer-Methode, aromatische Verbindungen durch Zinkstaub zu reduzieren, gelang es den Forschern, die Muttersubstanz des Alizarins herzustellen, die sich als identisch mit dem Anthracen erwies. Sie legten dem Alizarin die auch von Strecker ermittelte Formel $C_{14}H_8O_4$ zugrunde und sprachen, gestützt auf die Ähnlichkeit seiner physikalischen Eigenschaften mit denen der Chloroxynaphthalinsäure und des Oxynaphthochinons, das Alizarin als Bioxyanthrachinon an. Im gleichen Jahre (*F. P.* vom 14. Dezember 1868) gelang es auch Graebe und Liebermann, das Alizarin synthetisch aus Anthracen bzw. Anthrachinon aufzubauen (*B.* **2**, 14, 332 [1869]). Sie führten das Anthrachinon durch Behandeln mit Brom erst in Dibromanthrachinon über und stellten daraus durch Erhitzen mit *konz.* Kalilauge Alizarin her. Diese Synthese war auch das erste Beispiel der künstlichen Bildung eines im Pflanzenreiche vorkommenden Farbstoffes und erregte selbstverständlich das größte Aufsehen; jedoch ließ sich diese Methode technisch nicht gut durchführen. Auch das verbesserte Verfahren (Anthracen → Dibromanthracen → Tetrabromid → Tetrabromanthracen → Dibromanthrachinon) wurde verlassen, als es Caro (vgl. *B.* **45**, 2003 [1912]) in Gemeinschaft mit Graebe und Liebermann gelang, Anthrachinon zu sulfurieren und aus der Anthrachinonsulfosäure durch Verschmelzen mit Alkalien Alizarin herzustellen. Dieses Verfahren wurde am 25. Juni 1869 in England zum Patent angemeldet (*E. P.* 1936 [1869]); einen Tag später reichte W. H. Perkin eine Anmeldung ein, die genau das gleiche Verfahren zum Gegenstand hatte. W. H. Perkin ist folgenden Weg gegangen. Er führte das mit Kaliumhydroxyd destillierte und so gereinigte Anthracen in Mesochloranthracen über und erhielt aus diesem durch Erhitzen mit gewöhnlicher, *konz.* Schwefelsäure Sulfoanthrachinon, das er zu Alizarin verschmolz. In Preußen wurde auffälligerweise die Patentierung von der technischen Deputation für Handel und Gewerbe verweigert. Nach den Angaben der Festschrift der *M. L. B.* hat Dr. Rieser daselbst schon im April 1869 die gleiche Reaktion der Sulfurierung und Verschmelzung gefunden und am 18. Mai 1869 bei dem Höchster Amtsgericht deponiert. Nach den Angaben von Graebe und Liebermann kam aber die Fabrikation erst 1871 zustande (*Färb. Ztg.* **1904**, 287). Auf der Wiener Ausstellung im Jahre 1873 hatten Alizarin ausgestellt und wurden prämiiert: *M. L. B.* sowie Gebr. Gessert, Elberfeld.

Handelsmarken.

Im Handel bedeutet Alizarin einen Sammelnamen, unter dem einerseits eine Reihe von färbenden Bestandteilen (etwa 4%) der Krappwurzel, andererseits drei bis vier künstlich dargestellte, vom Anthrachinon sich ableitende Farbstoffe zusammengefaßt werden. Von den letzteren unterscheidet man hauptsächlich drei einheitliche Handelstypen:

1. Alizarin VI (*BASF*), Ie (*Bayer*), Nr. I (*M. L. B.*) = 1,2-Dioxyanthrachinon, das eigentliche Alizarin, auch im Krapp enthalten.

2. Alizarin GI, RG (*BASF*), VG, XG, XGG (*Bayer*), SDG (*M. L. B.*) = 1,2,6-Trioxyanthrachinon, das Flavopurpurin (s. auch Anthrachinon).

3. Alizarin SX, GD (*BASF*), RF, WR (*Bayer*), RX (*M. L. B.*) = 1,2,7-Trioxyanthrachinon, das Isopurpurin (s. auch Anthrachinon).

Alle drei sind im Wasser so gut wie unlöslich und kommen daher als 20-, seltener als 40%ige Pasten in den Handel. Für den Export z. B. nach Indien werden auch gewisse Marken mit Stärke versetzt und eingetrocknet. Die erhaltenen Stücke („lumps") werden im Bestimmungsland in Wasser gebracht, wodurch sie aufquellen und zu einem feinen Brei zerfallen. Russische Färbereien kaufen die reinen, trockenen Pulver, die sie in Natronlauge auflösen und mit Salzsäure wieder ausfällen. Aus der Dickflüssigkeit des Teiges läßt sich kein Schluß ziehen auf einen größeren oder geringeren Gehalt an Farbstoff, da die Paste unter der Einwirkung ganz geringer Mengen Säuren oder Kochsalz sich verdickt, durch die Gegenwart ganz geringer Mengen Alkalien aber dünnflüssiger wird. Hier hilft nur eine Trockenbestimmung bei 100°.

Das eigentliche Alizarin löst sich in Natronlauge am blaustichigsten. Flavopurpurin gibt eine rotviolette Lösung, Isopurpurin steht in der Mitte. Auf Grund dieser Reaktion kann man annähernd feststellen, in welchem Verhältnis die 3 Typen in den vielfachen Handelsmarken gemischt sind. Nachstehend sind die Mischungen der einzelnen Farbenfabriken angeführt, von Blaustich nach Gelbstich geordnet:

BASF: V 2 bl., WB, V 2a gelbl., V 2, V 3, WR, GF, GFX, GFY, RA, GG;

Bayer: IIAB, IIA, RX, IIAG, IIIAG, IGG, IIGG, WRB, RVT, RAN, RIIIG, RA, RAG, RAB, IIIG;

M. L. B.: 2a bl., 2 A, 2 AG, 2 AW, 2 BW, 1 W, 2 W, 3 W, 2 RG, 3 GW, 4 NB, 4 NG, 5 F, GG.

Die Kenntnis der Zusammensetzung derartiger Mischungen ist von Wichtigkeit, da dieser Blau- bzw. Gelbstich den in der Türkischrotfärberei angewendeten entsprechenden Tonerdelacken der 3 Typen ebenfalls zukommt (s. Färberei). Seltener gebraucht werden die orangen Zinn-, bordeauxfarbigen Chrom- und violetten Eisen-Lacke, mehr noch in der Druckerei als in der Färberei.

Ganz geringe Bedeutung wegen seines höheren Preises hat

4. Alizarin Nr. 6 (*M. L. B.*) 1,2,4-Trioxyanthrachinon, das Purpurin. Es findet sich im Krapp natürlich vor und wird durch Oxydation von Alizarin mit Braunstein und Schwefelsäure künstlich hergestellt. Es wird ganz wenig im Baumwolldruck zur Erzeugung bläulicher Rosas von mäßiger Lichtechtheit gebraucht. Auch zeigt seine Auflösung in Natronlauge die Eigentümlichkeit, unter der Einwirkung von Licht und Luft sich unter Bildung von Phthalsäure zu zersetzen.

Der Name Alizarin kehrt auch wieder in einer Reihe anderer Farbstoffe, welche, ohne mit dem angeführten eigentlichen Alizarin identisch zu sein, sich in ihrer Anwendungsweise an das Alizarin anschließen (vgl. Färberei).

Technische Herstellung des Alizarins.

Wie oben erwähnt, war in der Sulfurierung des Anthrachinons und der Verschmelzung der Sulfosäure mit Alkalien ein technisch gangbarer Weg zur Alizarin-

darstellung gegeben. Bei dem genaueren Studium dieses Vorganges erkannte man, daß es die Monosulfosäure ist, die Alizarin liefert, während die Disulfosäuren Flavo- und Isopurpurin geben. Seither ist natürlich das Bestreben darauf gerichtet, die Sulfurierung so zu leiten, daß man hauptsächlich die Monosulfosäure erhält. Aber die Sulfurierung, die anfangs mit der gewöhnlichen oder der Nordhäuser Schwefelsäure vorgenommen wurde, bot nicht geringe Schwierigkeiten, weil man mit der Temperatur bis auf 270° gehen mußte. Deshalb bedeutete es einen großen Fortschritt, als J. J. Koch (1873) in der Alizarinfabrik von Gessert in Elberfeld die rauchende Schwefelsäure von hohem Anhydridgehalt einführte, mit der die Sulfurierung bei niedriger Temperatur möglich wurde.

Bei der Verschmelzung der Monosulfosäure mit Ätznatron ist der Reaktionsverlauf der folgende:

$$\text{I.}\quad C_6H_4{<}{CO \atop CO}{>}C_6H_3{-}SO_3Na + 2\,NaOH = C_6H_4{<}{CO \atop CO}{>}C_6H_3{-}ONa + Na_2SO_3 + H_2O,$$

$$\text{II.}\quad C_6H_4{<}{CO \atop CO}{>}C_6H_3{-}ONa + NaOH = C_6H_4{<}{CO \atop CO}{>}C_6H_2(ONa){-}ONa + H_2.$$

In der ersten Phase erfolgt Abspaltung der Sulfogruppe und Bildung von Oxyanthrachinonnatrium, das bei der weiteren Einwirkung von Natriumhydroxyd in Alizarinnatrium übergeht. Wenn man die Verschmelzung ohne Zusatz von Oxydationsmitteln vornimmt, wie es die obigen Formeln zum Ausdruck bringen und wie es in den ersten Jahren der Alizarinfabrikation geschehen ist, so sollte freier Wasserstoff auftreten. Dies ist jedoch nicht der Fall, sondern der Wasserstoff wirkt reduzierend teils auf das Ausgangsmaterial, teils auf das gebildete Alizarin, dieses zu Monooxyanthrachinon oder in Leukoverbindungen überführend. Letztere wurden allerdings wieder durch den Sauerstoff der Luft oxydiert, da die Schmelzen im Anfange in offenen Kesseln ausgeführt wurden. Erst im Jahre 1873 wurden diese von J. J. Koch durch Druckkessel ersetzt und den Schmelzen Oxydationsmittel wie Kaliumchlorat oder Salpeter zugesetzt, wodurch das Verfahren derartig verbessert wurde, daß aus 100 Tl. Anthrachinon etwa 100—115 Tl. Alizarin gewonnen werden.

$$3\,C_6H_4{<}{CO \atop CO}{>}C_6H_3{-}SO_3Na + 9NaOH + 2KClO_3 = 3\,C_6H_4{<}{CO \atop CO}{>}C_6H_2(ONa){-}ONa + 3Na_2SO_4 + 6H_2O + 2KCl.$$

Reinigung des Anthracens.

Technisch wird z. Z. wohl nur die Reinigung mit Pyridin, Acetonölen und das Verfahren mit Solventnaphtha und Kaliumhydroxyd durchgeführt, die eingehend unter Anthracen, Bd. I, 481, beschrieben sind. Das gereinigte Anthracen wird dann noch einer Sublimation mit überhitztem Wasserdampf unterworfen, wodurch es in die für die nachfolgende Oxydation mit Chromsäure erforderliche feine Verteilung gebracht wird, so daß es als Schnee erhalten wird.

Gußeiserne Kessel oder flachere guß- oder schmiedeeiserne Pfannen von 1500 *mm* l. Ø und 600 *mm* zyl. Höhe werden über direktem Feuer erhitzt. In die Pfanne führt das Dampfrohr des Überhitzers, das sich in der Höhe des Austrittsstutzens kranzförmig an die innere Kesselwand anlegt. Der Austrittsstutzen ist mit einem knieförmig abgebogenen Kondensrohr verbunden, in dem die Dämpfe mit einem feinen Wasserregen zusammentreffen und kondensiert werden. Der Überhitzer befindet sich entweder innerhalb der Kesselanlage und ist dann zwischen Röhrenelement und Oberkessel eingebaut, oder aber er wird getrennt von dem Kessel und direkt neben den Sublimationspfannen aufgestellt. In beiden Fällen besteht er zumeist aus nahtlosen Stahlröhren mit außerhalb der Feuerzüge liegenden Verbindungsstellen, seltener aus Doppelröhren, von denen die inneren aus Guß-, die äußeren aus Schmiedeeisen bestehen. Pro m^2 Heizfläche und Stunde können bei direkter Feuerung 300 *kg* Dampf um etwa 200° überhitzt werden, wobei ganz trockener Dampf vorausgesetzt ist. Man wird jedoch auch wegen besserer Ausnutzung des Brennstoffes die Heizfläche größer wählen. Für eine Tagesproduktion von etwa 500 *kg* Anthrachinon sind etwa 40 m^2 Heizfläche er-

forderlich. Zu berücksichtigen ist noch, daß bei dem vom Kessel getrennten Überhitzer der Dampf vor Eintritt in ihn einen Kondenstopf zu passieren hat.

Das in die Pfanne *A* (Abb. 92) eingetragene Anthracen wird auf 250° gebracht, worauf man durch das kranzförmig angeordnete, mit Löchern versehene Rohr *O* den überhitzten Dampf von 300° eintreten läßt. Der Austrittsstutzen *E* ist mit einem T-förmigen Kondensrohr *F* verbunden, in dem die Dämpfe durch einen feinen Sprühregen von Wasser aus der Brause *G* zusammentreffen und kondensiert werden. Reichliche Gabe von Wasser verhindert das unerwünschte Zusammenbacken des Anthracens. *S* ist ein Kratzer zur Verhütung von Verstopfungen. Das sublimierte Anthracen läuft mit dem Kondenswasser in einen Kasten *J*, der innen mit Kaliko überspannt ist. Das Anthracen wird dadurch zurückgehalten, während das Wasser durch einen Siebboden *L* abläuft.

Über die Analyse des Anthracens, s. Anthracen.

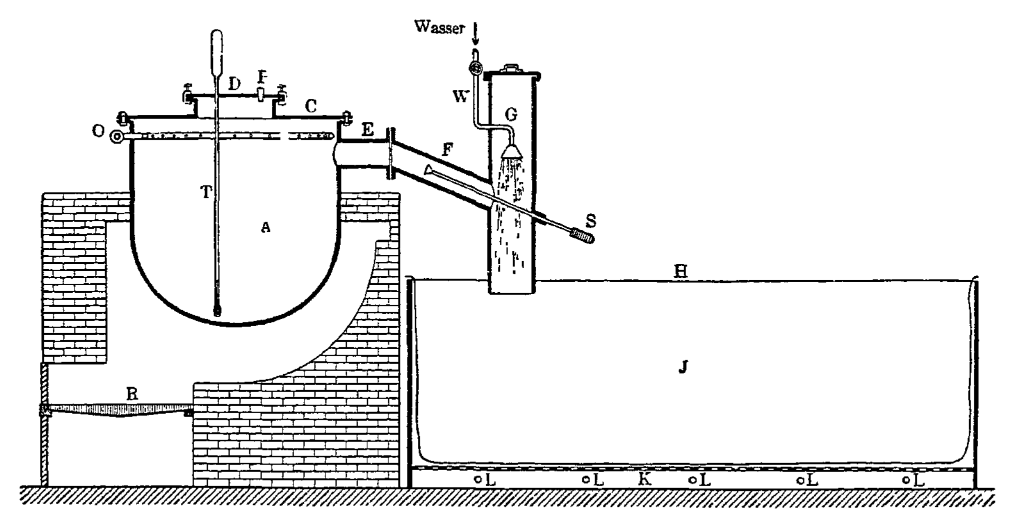


Abb. 92. Apparat für die Reinigung von Anthracen nach GNEHM.

Oxydation des Anthracens zu Anthrachinon mit Chromsäure.

Wie im Beitrag Anthrachinon, Bd. I, 488, ausgeführt ist, hat die Herstellung von Anthrachinon in Amerika insofern eine Veränderung erfahren, als man teilweise dazu übergeht, das Anthrachinon synthetisch aus Phthalsäureanhydrid, Benzol und Aluminiumchlorid darzustellen, und des weiteren A. WOHL gezeigt hat, daß Anthracen durch Oxydation mit Luft unter Verwendung geeigneter Katalysatoren oxydiert werden kann. Auch das letztere außerordentlich schöne Verfahren ist von der *I. G.* technisch durchgebildet worden. Es dürfte daher nur eine Frage der Zeit sein, daß das nachstehend beschriebene Chromsäureverfahren völlig verschwindet.

Anthracen wird mit Natriumbichromat und Schwefelsäure oxydiert. Die hierbei abfallende Chromlauge kann entweder elektrolytisch oxydiert werden, wie dies nachstehend beschrieben ist, oder aus der Lauge wird Chromoxyd hergestellt und dieses entweder in Chromalaun oder in Bichromat übergeführt (vgl. Chrom).

Die Oxydation selbst wird in großen Bottichen von 10–12 m^3 vorgenommen. Sie sind innen verbleit und entweder aus Eisen, in diesem Falle dann außen von einer Wärmeisolierung umgeben, oder besser aus Holz. Sie führen ein Planetenrührwerk, und für die Erwärmung ist eine Heizschlange aus Blei vorgesehen.

Man trägt 500 *kg* Anthracen ein und gibt 4–5 m^3 Wasser hinzu. Nachdem man auf 75° vorgewärmt hat, läßt man unter stetem Rühren und weiterem Erhitzen bis auf 95° die Chromlauge in einem nicht zu starken Strahl zufließen. Erforderlich sind hierzu 2 m^3 einer Lauge, die in 1 *l* 100 *g* CrO_3 und 250–300 *g* Schwefelsäure enthält. Hat man nicht genügend verdünnt oder die Chromsäure zu schnell hinzugegeben, so tritt zuweilen starkes Schäumen auf. Die Operation dauert 12–16^h. Um sich zu überzeugen, ob die Oxydation beendet ist, nimmt man eine Probe heraus, saugt das Chinon ab, wäscht es und bringt es in ein kleines Schälchen, das man über freier Flamme vorsichtig erhitzt, bis die Masse zusammensintert und zu schmelzen beginnt. Dann geht man aus der Flamme heraus und läßt erkalten. Hierbei überzieht sich die Masse mit dem charakteristischen Sublimat des Anthrachinons in Form feiner Nädelchen. Ist die Oxydation noch nicht beendet, so verrät sich dies sofort dem auch nicht geübten Auge durch die glitzernden Blättchen des Anthracens, die innerhalb der Nadeln in größerer oder geringerer Anzahl zu sehen sind. In einem solchen Falle

kocht man noch weiter und fügt noch Chromatlösung hinzu, falls alles CrO_3 bereits verbraucht ist. Die Titration von CrO_3 in der Lauge geschieht durch eine Ferrosulfatlösung. Ein Überschuß an Ferrosalz wird durch eine Tüpfelprobe mit Ferricyankaliumlösung erkannt.

Das fertige Anthrachinon wird mit der Lauge in ein Druckgefäß abgelassen, von da in die Pressen geleitet und ausgewaschen. Die Chromlauge und Waschwasser werden gesammelt und in einem homogen verbleiten Vakuumverdampfer zur ursprünglichen Konzentration eingedampft, hierauf elektrolytisch regeneriert.

Das Anthrachinon wird hierauf sublimiert. Die Apparatur zur Sublimation des Anthrachinons ist im allgemeinen die gleiche wie die des Anthracens. Die direkte Erhitzung der Pfannen hat jedoch hier größere Verluste zur Folge; man benutzt daher mit Vorteil Pfannen, die ebenso wie die Sulfurierungs- und Schmelzkessel mit hochüberhitztem Druckwasser erwärmt werden, eine Heizung, die eine genaue Regulierung ermöglicht und wirtschaftlicher ist als eine solche mit überhitztem Dampf. Zur Kondensation wurden früher große geräumige Kammern angebracht. Zum Austritt des nicht kondensierten Dampfes war das Dach zum Teil offen, aber mit Tuch überspannt, und dieses wurde ev. noch berieselt. Vor dem Austritt hatten die Dämpfe noch einige Prellwände zu passieren. Einfacher und weniger Raum beanspruchend ist eine Wasserkondensation wie bei Anthracen.

Ist man von einem sehr reinen hochprozentigen und von Methylanthracen freien Anthracen ausgegangen, dann ist auch das Anthrachinon nahezu chemisch rein und zur Sulfurierung und Weiterverarbeitung geeignet. Bei der früheren Arbeitsweise wurde auf einen hohen Reinheitsgrad des Anthracens kein Gewicht gelegt, man unterzog vielmehr erst das Rohanthrachinon einer Reinigung, u. zw. durch Erwärmen mit *konz.* Schwefelsäure auf 100–130°. Dadurch werden die Begleitkörper sulfuriert und wasserlöslich, während das Anthrachinon nicht angegriffen wird, so daß es durch Wasser wieder abgeschieden werden kann. Um es durch eine allmähliche Abscheidung in krystallinischer und leicht filtrierbarer Form zu erhalten, wurde die schwefelsaure Lösung dem Wasserdampf ausgesetzt und auf diese Weise verdünnt.

Elektrolytische Regeneration der Chromlauge.

Die Oxydation von Chromoxydverbindungen in saurer Lösung wurde bereits im Jahre 1886 von F. FITZ-GERALD[1] vorgenommen, u. zw. unter Benutzung von Bleianoden. Eine nicht zu umgehende Bedingung ist hierbei die Trennung der Kathoden vom Anodenraum durch ein Diaphragma. Ohne ein solches ist eine Oxydation der großen Stromverluste wegen praktisch nicht durchführbar; auch eine noch so kleine Stromdichte an der Anode gegenüber einer äußerst hohen an der Kathode wird kein brauchbares Ergebnis liefern. Elektrolysiert man nun schwefelsaure Lösungen, die durch ein Diaphragma getrennt sind, so tritt durch die Wanderung von SO_4-Ionen aus dem Kathoden- in den Anodenraum eine Anreicherung des anodischen und eine Verarmung des kathodischen Elektrolyten an Schwefelsäure ein. Um jedoch in ununterbrochener Folge die Chromlauge abwechselnd durch Anthracen reduzieren und durch den Strom oxydieren zu können, muß diese Konzentrationsverschiebung entweder ausgeglichen oder vermieden werden.

Der erste Weg ist von LE BLANC und REISENEGGER (*D. R. P.* 103 860) beschritten worden. Die durch Anthracen reduzierte Chromlauge wird zunächst durch die Kathodenräume der Bäder geleitet. Während des Durchlaufens verliert sie an Schwefelsäure. Nach dem Verlassen der Kathodenräume tritt sie aber selbst in die Anodenseite der Bäder ein, wird hier oxydiert und gewinnt gleichzeitig die zuvor verlorene Schwefelsäure zurück.

Von DARMSTAEDTER rührt ein Verfahren her (*D. R. P.* 117 949), und ähnlich diesem ist ein englisches Patent (*E. P.* 19029 [1900]), wonach die Konzentrationsverschiebung durch Diffusion ausgeglichen werden soll. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist aber viel zu gering, um einen Ausgleich zu schaffen. LE BLANC sagt in seiner angeführten Monographie, „daß die Anwendung dieser Idee auf den vorliegenden Fall wie die Faust aufs Auge paßt" und weiterhin „insgesamt muß also das Verfahren als unbrauchbar gekennzeichnet werden". Letzteres gilt auch von einem zweiten Verfahren DARMSTAEDTERS (*D. R. P.* 109 012), u. zw. der schlechten Ausbeuten wegen. Es ist dies bedauerlich insofern, als die Ausführung sehr einfach wäre. Das Verfahren besteht darin, daß man das Anthracen selbst in den Elektrolyten gibt, der aus einer Lösung von Chromsulfat und Schwefelsäure besteht. Das Chromsulfat wirkt hierbei nur als Sauerstoffüberträger und gibt den Sauerstoff sofort an die zu oxydierende Substanz (Anthracen oder Naphthalin) wieder ab. Diaphragmen wären hierbei nach der Patentbeschreibung nicht nötig.

Ein anderes Patent, Nr. 199 248, ist das der CHEMISCHEN FABRIK BUCKAU. Der Patentanspruch lautet: „Verfahren zur elektrolytischen Oxydation von Chromsulfatlauge zu Chromsäure, gekennzeichnet dadurch, daß eine Trennung von Anoden- und Kathodenlauge nicht erfolgt und eine Reduktion der entstehenden Chromsäure durch den an der Kathode entstehenden Wasserstoff durch Zusatz

---

[1] *E. P.* 5542 (1886); s. auch die Monographie von LE BLANC, Die Darstellung des Chroms und seiner Verbindungen.

von schwefelsauren oder essigsauren Alkalien oder eines Gemisches beider Substanzen vermieden wird." Es braucht wohl nicht erst gesagt zu werden, daß dieser Zusatz nicht den geringsten Einfluß auf die Reduktion der entstehenden Chromsäure ausübt und ebensowenig das Kathodenpotential erniedrigt, wie es in der Patenterklärung heißt. Dagegen ist das Natriumacetat unbedingt wegzulassen, weil es, ganz abgesehen von den vollständig zwecklosen Stromverlusten, die Anodenplatten in kurzer Zeit zerstört[1].

Außer dem *M. L. B.*-Le Blanc-Verfahren kommt praktisch noch folgendes Verfahren in Betracht. Die Kathoden, welche die Form von Stäben haben, werden direkt mit einem Asbestdiaphragma umgeben. Es besteht aus einem möglichst dichten Gewebe aus dem blauen Asbest („Capasbest"), mit welchem die säurebeständigeren Kathoden umwickelt werden. Dadurch fällt also der Kathodenraum fort, und die Konzentrationsverschiebung ist dadurch vermieden. Da stark schwefelsaure Lösungen dem Asbest sehr schädlich sind, so sucht man die Leitfähigkeit statt durch einen Überschuß an Schwefelsäure durch Zusatz von Natriumsulfat zu erhöhen, von dem man noch eine zweite gute Wirkung erhofft, nämlich die Ausbildung einer Chromhydroxydschicht innerhalb des Asbestgewebes, die nach Förster selbst als Diaphragma wirkt. Es sei dabei erinnert an die Anwendung desselben Kunstgriffes bei einer Methode der Alkalichlorat-Elektrolyse.

Die Bäder sind Bleikästen, 1 *m* hoch, 1,2 *m* lang und 0,4 *m* breit. Sie stehen in einem Gerüst aus Band- und]-Eisen. Auf dem oberen Rand des Kastens liegen zunächst 6 Längsschienen aus Kupfer, die durch eine Querschiene zur Stromzuleitung verbunden sind. Je zwei dieser Längsschienen tragen eine Reihe durchlochter Bleizylinder von 100 *mm* ⌀ als Anoden. In der Mitte dieser Hohlzylinder sind die gleichfalls durchlochten Kathodenbleiröhren mit nur 20 *mm* ⌀. Sie sind vom Asbestgewebe dicht umgeben. Verfasser imprägniert dieses Asbestgewebe noch mit einer Chromgelatine. Im Innenraum der Kathodenröhren steigt der Wasserstoff auf und wird abgeleitet. Als sonst toter Raum ist der Innenraum der Kathodenröhren mit Kiesel oder sonstigem Material ausgefüllt. Man geht mit der Temperatur nicht unter 50°. Die Badspannung beträgt höchstens 3,6 *V*. Die Stromausbeute hängt wesentlich davon ab, wie hoch man oxydiert, doch wird man mit einer höheren als 65—70%igen nicht rechnen dürfen. In der Kostenberechnung kann man demnach 400—430 *KWh* auf 100 *kg* CrO_3 in Anrechnung bringen, wobei jedoch nicht der Spannungsverlust in der Leitung und der weit höhere Energieverlust am Transformator berücksichtigt ist.

Für die Zahl der aufzustellenden Bäder kann folgende Berechnung gelten: Angenommen, man erhält so viel Anthrachinon, als man Anthracen (etwa 96%) zur Oxydation brachte, ferner angenommen, man braucht zur Oxydation von 100 *kg* Anthracen 200 *kg* Bichromat (theoretisch 167,4), also 120%, so entspricht das bei 3,6 *V* Spannung 388 *KWh* bei 100% Stromausbeute; bei 70% 554,3 *KWh*. Die Zahl der aufzustellenden Bäder wäre demnach bei 500 *Amp.* Stromdurchgang 13 für eine Tagesproduktion von 100 *kg* Anthrachinon.

Will man dem *M.-L.-B.*-Verfahren, das dem oberen ganz entschieden überlegen ist, die gleiche Bädergröße zugrunde legen, so wäre seine Ausführung etwa folgende:

Jedes Bad ist durch zwei Längswände 3teilig. Der mittlere Teil, der Kathodenraum, ist 20 *cm* breit, also doppelt so breit als die beiden seitlichen Anodenräume. In beide Scheidewände sind je 2 Tondiaphragmaplatten eingelassen, vor denen beiderseits die Elektrodenbleiplatten zu hängen kommen. Die beiden Anodenräume sind durch ein an der einen äußeren Querwand des Bades schräg von oben nach unten verlaufendes Rohr verbunden. Es ergibt sich von selbst, daß zum Durchlaufen der Lauge sowohl die Kathoden- als auch die Anodenräume der Bäder untereinander verbunden sein müssen. Die Spannung beträgt nach der Angabe von Le Blanc (*D. P. a., B.* 56229 [9. Dez. 1911]) bei einer Stromdichte von 0,03 *Amp./cm*² kaum 3,5 *V* bei etwa 50°. Bei einem Stromdurchgang von 500 *Amp.* durch ein Bad von angegebener Größe müssen also die Anodenplatten eines Bades insgesamt eine Fläche von 1,7 m^2 haben, ebenso die Diaphragmen und Kathoden. Der Stromverbrauch für 100 *kg* CrO_3 wird im Durchschnitt mit 350 *KWh* angegeben, so daß bei 3,5 *V* Spannung die Stromausbeute 80% beträgt.

Sulfurierung des Anthrachinons.

Das zu sulfurierende Anthrachinon muß nahezu chemisch rein sein. Es soll bei ungefähr 275° schmelzen. Selbst geringe Mengen an Methylanthrachinon machen es zur Alizarinfabrikation unbrauchbar. Bei Anwendung von Oleum von nicht zu hoher Konzentration, da eine solche bei höheren Temperaturen oxydierend wirkt, und ohne Quecksilberkatalysator treten die Sulfogruppen hauptsächlich in die β-Stellung. Es entsteht die β-Monosulfosäure neben 2,6 und 2,7-Disulfosäure. Die Bildung von α-Sulfosäure tritt bei Abwesenheit von Quecksilber ganz zurück und beträgt nur etwa 3% der Menge an β-Sulfosäure (H. E. Fierz-David, *Helv. chim. Acta* **1917**, 218).

---

[1] Eine Erklärung hierfür findet man in der Besprechung der Formierung von Akkumulatorenplatten in „Die Akkumulatoren" von Dolezalek.

Die Sulfurierung wird in Rührwerkapparaten vorgenommen, die aus besonders säurebeständigem Guß hergestellt sind. Bewährt und gut eingeführt sind in der Technik solche, deren Erhitzung mit hochüberhitztem Druckwasser vorgenommen werden, System PASCHKE-FREDERKING von OPITZ & KLOTZ, Leipzig. Sie haben einen Durchmesser von 1165 *mm* und 1235 *mm* lichte Höhe. Der Deckel hat ein Mannloch, trägt das Rührwerk, das Druckleitungsrohr, sowie das Eintauchrohr des Thermometers. Letzteres ist mit einer Temperatur-Selbstregistriervorrichtung versehen.

Man trägt nun ein, um ein konkretes Beispiel anzuführen: 300 *kg* Anthrachinon, wie es nach dem Trocknen aus der Sublimation kommt, und 200 *kg* Rückchinon (mit diesem Namen wird das Anthrachinon belegt, welches unangegriffen von der Sulfurierung zurückgewonnen wird), dann 400 *kg* Oleum mit 20% SO_3 und 200 *kg* Oleum mit 60% SO_3. Die Temperatur wird 8^h auf 145° gehalten. Man kann auch zunächst nur die Hälfte der obigen Oleummenge eintragen, $3-4^h$ erhitzen und dann in ein oder zwei Partien die andere Hälfte zugeben. Noch vor dem Erkalten wird die Reaktionsmasse unter fortgesetztem Rühren in einen ausgebleiten Kasten gedrückt, in dem sich $1^1/_2-2\,m^3$ Wasser befinden. Man verdünnt dann weiter auf etwa $5\,m^3$, wobei man durch direkten Dampf einige Zeit erwärmt. Unangegriffen bleiben in der Presse 80—120 *kg* Anthrachinon zurück. Die abfiltrierte Lauge wird mit 85 *kg* Soda versetzt. Sie bleibt jedoch noch stark sauer, denn diese Menge entspricht nur ungefähr $^3/_8$ der gesamten freien Säure. Das „Silbersalz", d. i. das Natriumsalz der Sulfosäure, ist aber schwer löslich und scheidet sich daher bereits in dieser Verdünnung zum Teil ab. Zur weiteren Abscheidung wird die Lauge im Vakuumverdampfer auf 22—23° *Bé* (heiß gemessen) eingedampft. Unterhalb des Verdampfers befindet sich zum Ablassen seines Inhaltes ein Rührwerkkessel mit Doppelmantel behufs Wasserkühlung, der gleichzeitig als Montejus dient. Von hier wird das Silbersalz mit seiner Mutterlauge nach dem Erkalten in die Pressen gedrückt. Nach dem Pressen wird es mit einer verdünnten Kochsalzlösung, in der es unlöslich ist, gewaschen. Die Ausbeute beträgt 450—500 *kg* (trocken).

Für die meisten Blaustichmarken ist dieses Silbersalz genügend rein und bedarf keiner weiteren Reinigung. Die Mutterlauge des Silbersalzes, welche hauptsächlich Anthrachinon-2,6- und -2,7-disulfosäure enthält, wird mit Kalk neutralisiert. Nach dem Abpressen des gefällten Gipses wird der überschüssige Kalk mit Soda gefällt bzw. die Kalksalze der Disulfosäuren in die Natriumsalze übergeführt. Die Lösung, die zuvor dunkelbraun war, nimmt hierbei eine tiefkirschrote Farbe an. Durch Einleiten von Dampf läßt man einige Zeit kochen, filtriert dann ab und dampft in Vakuumverdampfern ein, bis sich von den beiden Salzen das schwerer lösliche der 2,6-Disulfosäure abgeschieden hat. Ist eine Trennung von Flavo- und Anthrapurpurin bzw. der beiden entsprechenden 2,6- und 2,7-Disulfosäuren beabsichtigt, so filtriert man ab und verschmilzt getrennt. Ist dies nicht der Fall, so läßt man die eingeengte Mischung, deren Trockengehalt 25—28% beträgt, aus dem Verdampfer in ein Druckgefäß ab, von wo sie direkt in den Schmelzkessel gelangt.

Verschmelzung der Anthrachinonsulfosäure.

Diese Umwandlung wird in liegenden, mit Rührwerk versehenen und mit überhitztem Wasser geheizten Kesseln[1] ausgeführt (vgl. Abb. 93).

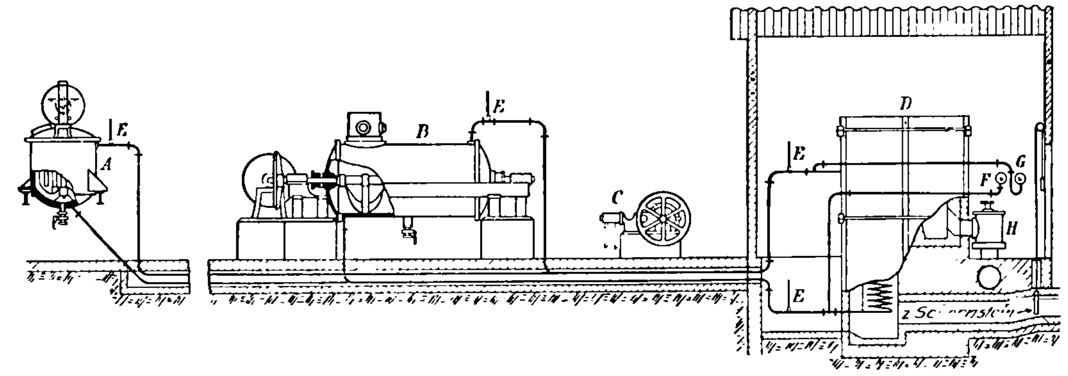


Abb. 93. Sulfurierungs- und Schmelzkessel (OPITZ & KLOTZ, G. M. B. H., Leipzig). *A* Sulfurierungskessel für Anthrachinon; *B* Schmelzkessel für Anthrachinonsulfosäure; *C* Zirkulationspumpe; *D* Heißwasserofen; *E* Thermometer; *F* Manometer; *G* Schreibthermometer; *H* Gasregulierventil.

[1] Die Anordnung der Heizelemente ist aus obiger Abbildung wegen der starken Verkleinerung nicht ersichtlich. Vgl. darüber Abdampfen, Abb. 31.

Ihr Gesamtinhalt beträgt etwa 3550 *l*, u. zw. haben sie eine Länge von 2000 *mm* und einen lichten Durchmesser von 1400 *mm* und bestehen aus Gußeisen mit etwa 100 *m* in den Mantel eingegossenen Heizrohrschlangen. Der schmiedeeiserne Dom hat einen Durchmesser von 600 *mm* und ist 500 *mm* hoch. Der Kessel ist auf 12 *Atm.* geprüft. Das Rührwerk besteht aus einer 4kantigen Rührwerkswelle mit ausgedrehten Lagerzapfen und einer aus Flacheisen rechts und links gewundenen Spirale und dem Vorgelege.

Vor näherem Eingehen auf den Schmelzprozeß muß hier hervorgehoben werden, daß die Alizarinfabrikation ein weiches, vor allem anderen aber ein eisenfreies Wasser erfordert. Selbst ein geringer Eisengehalt würde das Wasser hierzu untauglich machen, weil das mit ihm erhaltene Alizarin nicht die rein gelbe Farbe zeigt, sondern durch die Kalkeisenlacke mehr oder weniger dunkel gefärbt ist. Am nächstliegenden wäre es, Brüdenwasser zu verwenden, aber das ist keineswegs immer vollständig eisenfrei, im Gegenteil führt es sehr häufig aus den verschiedenen Apparaten und Leitungen Eisen mit sich, was zu berücksichtigen ist. Hat man durch irgend ein Versehen, beispielsweise dadurch, daß die Verbleiung der Fällbottiche schadhaft geworden ist, ein derartig mißglücktes Alizarin erhalten, so wäre ein nochmaliges Auflösen in Alkali zwecklos, denn auch die zweite Fällung wäre nicht besser. Man trägt dann unter Aufkochen in die Fällung Salzsäure und ebensoviel Kaliumchlorat ein, bis Aufhellung erfolgt. Diese Chloratbehandlung muß aber mit Vorsicht vorgenommen werden, um nicht beträchtliche Mengen von Alizarin selbst zu zerstören.

Die Verschmelzung des Silbersalzes soll nachstehendes Beispiel eines Ansatzes veranschaulichen:

625 *kg* Silbersalz, 1,687 m^3 Natronlauge 45° *Bé* = 1030 *kg NaOH*, 125 *kg* Salpeter.

Man füllt erst die Natronlauge und den Salpeter in den Schmelzkessel ein, erwärmt auf etwa 125° und trägt dann erst das Silbersalz ein. Nun steigert man die Temperatur auf 180°, wobei der Druck 4—4,5 *Atm.* beträgt. Nach 36—58^h ist gewöhnlich alle Monosulfosäure in Alizarin übergeführt, wovon man sich überzeugt, indem man eine herausgenommene Probe mit Kalkmilch kocht und das vom Alizarin-Kalklack befreite Filtrat ansäuert. Ist die Schmelze noch nicht beendet, so scheidet sich Oxyanthrachinon in gelben Flocken ab. Die fertige Schmelze wird in einen Kasten gedrückt. Unter diesem befinden sich die größeren, innen verbleiten Behälter, in denen die Ausscheidung vorgenommen wird. Die Schmelze wird partienweise in diese größeren Behälter abgelassen, dort bis auf 6° *Bé* verdünnt, durch direkten Dampf erwärmt und die Fällung heiß durch Schwefelsäure von 60° *Bé* vorgenommen.

Für „Alizarin extrablau" wird die verdünnte Alkalischmelze siedend heiß mit Kalkhydrat versetzt, bis ein Tropfen auf Filterpapier mit rein roter Farbe abläuft. Der Kalklack des Alizarins wird dann durch Salzsäure zersetzt.

Das Alizarin wird nach der Abscheidung in die Pressen geleitet uud dort so lange gewaschen, bis das Wasser nicht mehr sauer reagiert. Von den Preßkuchen werden Proben genommen und der Trockengehalt bestimmt. Die Temperatur beim Trocknen der Proben darf nicht höher als 105° sein, da sonst Verluste an Alizarin zu befürchten sind. Von dem Gewichte des getrockneten Alizarins wird noch das seines Aschenrückstandes abgezogen.

Zur Herstellung einer 20%igen Paste, in welcher Form das Alizarin zumeist im Handel ist, kommt es nun in das Mischgefäß. Dieses ist aus pitch-pine-Holz mit Rührwerk, dessen Welle entsprechend der Form des Gefäßes horizontal geführt ist. Hier wird das Alizarin mit der berechneten Menge Wasser vermischt. Die so hergestellte 20%ige Paste stellt eine dünne Flüssigkeit dar, deren feiner Niederschlag sich leicht gleichmäßig verteilen läßt. Manche Abnehmer, namentlich im Orient, ziehen dickere Pasten vor. Um solche darzustellen, genügt es, $^1/_2$—1% Kochsalz einzutragen. Es tritt dann die ganz eigenartige Erscheinung ein, daß die dünnflüssige Mischung sofort die Konsistenz einer mäßig dicken Paste annimmt. Die Erscheinung ähnelt sehr dem Aussalzen gewisser kolloidaler Lösungen. Für noch dickere 20%ige

Pasten, wie sie namentlich in Indien erwünscht sind, wendet man Verdickungsmittel, wie Glycerin, Melasse, Stärke u. s. w., an.

Zur Herstellung von trockenem Alizarin in Stücken (lumps) verfährt man nach der Vorschrift *M. L. B.* (*D. R. P.* 81230 [1894]).

1000 *kg* Alizarinpaste von 20% werden mit der berechneten Menge trockener, feingeschlämmter Stärke, in etwa 3000 *l* kaltes Wasser eingerührt und unter ständigem Rühren durch eine Filterpresse wieder möglichst vom Wasser befreit. Die Preßkuchen werden anfangs bei niederer, später bei höherer Temperatur eingetrocknet. Um den gewünschten muscheligen Bruch zu erzielen, muß man ein Verquellen der Stärke vermeiden, das Wasser zunächst durch Pressen unter hohem Druck möglichst entfernen und die Temperatur im Vakuumtrockenschrank nicht über 60° halten.

Die Verschmelzung der anthrachinondisulfosauren Salze geschieht in derselben Weise wie die des Silbersalzes, nur hält man eine höhere Temperatur ein, 200—225°. Die Reaktion kann hierbei so verlaufen, daß sich intermediär die Alizarinsulfosäuren bilden, die dann weiterhin in die Purpurine übergehen; andererseits können aber auch beide Sulfogruppen durch Hydroxylgruppen ersetzt werden, bevor noch die dritte Hydroxylgruppe in die α-Stellung tritt, und in diesem Falle entstehen intermediär die Anthraflavin- und Isoanthraflavinsäure. Während letztere leicht in Isopurpurin übergeführt werden kann, zeigt sich die Anthraflavinsäure sehr träge in der Aufnahme von Sauerstoff, so daß man früher ihre Überführung in Anthrapurpurin überhaupt nicht für möglich hielt (R. SCHMIDT, *Journ. prakt. Chem.* **43**, 236 [1891]). Entgegen dieser Anschauung fanden WEDEKIND u. Co. (*D. R. P.* 194955), daß dies doch eintritt, wenn man die Alkalischmelze mit wesentlich konzentrierterer wässeriger Alkalilösung und bei höherer Temperatur ausführt. Sie machen in erster Linie folgende Angabe: 100 Tl. Anthraflavinsäure, 50 Tl. Salpeter, 1500 *Vol.-Tl.* Natronlauge vom *Kp* 185°, Temperatur 215—225°. Die Folge dieses Patentes waren zwei weitere Patente desselben Gegenstandes von *Bayer* (*D. R. P.* 205097 und 223103). Diese Firma hält eine Temperatur über 200° und eine so stark *konz.* Lauge nicht für notwendig, sondern verschmilzt mit 20%iger Natronlauge bei 180—200°. Eines ihrer Beispiele lautet: 25 Tl. Anthraflavinsäure, 12 Tl. Natronsalpeter, 700 Tl. Natronlauge im Druckkessel bei 180—200° (*D. R. P.* 205097 und 223103).

Für die Verschmelzung der Lauge, welche die beiden anthrachinondisulfosauren Salze teils in Lösung, teils in Suspension enthalten, seien folgende Ansätze als Beispiel angegeben:

Beispiel 1: 2 m^3 der Lauge (Trockengehalt 27,65%)[1] = 553 *kg*, 180 *kg* Salpeter, 1012 *l* Natronlauge (45° *Bé*) (= 618 *kg* *NaOH*), 3 Trommeln Ätznatron = 795 *kg*.

Beispiel 2: 1850 *l* Lauge = 514 *kg* trocken[1], 250 *kg* Salpeter, 900 *l* Natronlauge (45° *Bé*) (= 549,5 kg *NaOH*), 3 Trommeln Ätznatron = 795 *kg*.

Auch hier trachtet man, wie bei der Verschmelzung des Silbersalzes, die Temperatur möglichst rasch zu erreichen und erwärmt daher zuerst die Lauge der disulfosauren Salze und die Natronlauge unter Zugabe des Salpeters, bevor man die in den Beispielen angegebenen 3 Trommeln Ätznatron hinzugibt. Die Dauer des Schmelzprozesses beträgt mindestens 48^h. Die weitere Verarbeitung und Fertigstellung geschieht ganz so, wie beim Alizarin angegeben wurde. Das Flavo- und Anthrapurpurin bzw. die Mischung beider wird sowohl in Form einer Paste als auch in Stücken als Alizaringelbstich in den Handel gebracht, außerdem aber auch einigen Alizarin-Blaustichmarken beigemischt. Unerläßlich ist es natürlich, von den fertiggestellten Pasten Probeausfärbungen vorzunehmen.

Von der präparierten, d. h. geölten und gebeizten Baumwolle schneidet man sich ein Stück von bestimmter Größe ab und färbt es gewöhnlich mit 8% seines Gewichtes Alizarin (20%) unter Hinzugabe einer bestimmten Menge von essigsaurem Kalk, die 1,2% essigsaurer Kalklösung von 18° *Bé.* entspricht. Eine solche Lösung enthält etwa 270 *g* Calciumacetat im Liter. Beträgt das Gewicht des Streifens beispielsweise 2,64 *g*, so wägt man sich 0,2112 Alizarin (20%) ab und fügt 25 cm^3 einer Calciumacetatlösung hinzu, die 0,27 *g* im Liter enthält. Der Färbebecher steht in einem Wasserbade. Man färbt erst $^1/_4{}^h$ kalt und erwärmt dann allmählich auf 90°. Eine herausgenommene Probe der Flüssigkeit darf sich auf Zusatz von Alkali nicht mehr violett färben.

---

[1] Der Trockengehalt entspricht nur annähernd dem Gehalt an anthrachinondisulfosaurem Natrium. Die Salze halten hartnäckig 1 *Mol.* Wasser zurück, das sie erst über 150° abgeben.

Um die in den Gelbstichmarken stets enthaltene (JELLINEK, *B.* **21**, 2524 [1888]) Anthraflavinsäure zu isolieren, gibt WEDEKIND 2 Verfahren an (*D.R.P.* 137948, 140127, 140128); das erste beruht auf dem verschiedenen Verhalten der Kalk- und Magnesiumsalze der Anthraflavinsäure und des Flavopurpurins. Letztere gehen bei Anwendung von wenig Alkali in Lösung, bei Gegenwart eines großen Überschusses von Alkali werden sie ganz unlöslich; die Kalk- bzw. Magnesiumsalze der Anthraflavinsäure verhalten sich dagegen gerade umgekehrt. Das zweite Verfahren beruht darauf, daß das anthraflavinsaure Natrium in überschüssiger Natronlauge bei einer Konzentration von 10—12° *Bé* in der Kälte vollständig unlöslich ist und sich aus einer solchen Lauge quantitativ ausscheidet. Man hat also nach diesem Verfahren die Gelbschmelze nach entsprechender Verdünnung auf 10—12° *Bé* von dem unlöslichen Natriumsalz der Anthraflavinsäure abzufiltrieren, nach dem ersten Verfahren die Anthraflavinsäure aus dem Filtrat der Kalk- oder Magnesiumlacke zu fällen.

Das Jahr 1904 brachte der Alizarinfabrikation die Überraschung einer interessanten Neuerung, die aber anscheinend ohne besondere technische Bedeutung blieb. Die *BASF* meldete zum Patent (*D.R.P.* 186526; *E.P.* 7398) an ein Verfahren zur direkten Überführung von Anthrachinon in Alizarin, darin bestehend, daß man ersteres mit Alkali unter Zusatz oxydierender Mittel behandelt. Die Vorschrift lautet: 20—30 Tl. $NaClO_3$, 100 Tl. Wasser, 300 Tl. $NaOH + KOH$, 100 Tl. Anthrachinon werden unter Rühren auf ungefähr 200° erhitzt. Merkwürdig genug ist es, daß die oxydierenden Substanzen dieses Verfahrens durch reduzierende ersetzt werden können, wobei die schlechten Ausbeuten des ersten Verfahrens bedeutend verbessert werden sollen. Dieses zweite Verfahren, darin bestehend, daß Anthrachinon mit einer mehr als 50%igen Ätzkalilösung mit oder ohne Zusatz von reduzierenden Substanzen geschmolzen wird, ist von *Bayer* (*D.R.P.* 241806, 245987; *E.P.* 19641) patentiert. Eines der gegebenen Beispiele sagt: „In einem mit Rührwerk versehenen Kessel werden 100 Tl. Na_2SO_3 und 200 Tl. Anthrachinon langsam mit 1200 Tl. einer heißen 80%igen Ätzalkalilösung (einem Gemisch von Natrium- und Kaliumhydroxyd) gemischt. Die Mischung wird auf ungefähr 200° erhitzt, bis eine Zunahme von Farbstoff nicht mehr stattfindet.“ Beide Verfahren hätten den Vorteil, reines, von Purpurinen freies Alizarin zu liefern.

Die Bedeutung des Alizarins für die Färberei liegt in seiner außerordentlich großen Echtheit. Es ist nahezu vollständig lichtecht, absolut seifenecht und unempfindlich gegen fast alle chemischen Reagenzien, gegen Säure, soweit diese die Substanz der Cellulose noch nicht angreifen, und gegen ziemlich stark ätzende Alkalien. Es ist auch unempfindlich gegen Chlorkalklösung, vorausgesetzt, daß diese die alkalische Reaktion zeigt, welche ihr im frischen Zustande eigen ist. Dagegen ist Türkisch- und Alizarinrot äußerst empfindlich gegen freies Chlor und Brom sowie gegen freie unterchlorige Säure. Diesen Echtheitsgraden hat das Alizarin den hervorragenden Platz zu verdanken, den es in der Färberei einnimmt. Nichtsdestoweniger kann nicht geleugnet werden, daß es seinen Kulminationspunkt überschritten hat und ein weites Feld seiner Anwendung seinen Konkurrenten hat überlassen müssen, die es jedoch an Echtheit, mit Ausnahme von Naphthol A S, nicht erreichen[1].

Wirtschaftliches. Nach GEORGIEWICS[2] sind im Jahre 1888 in Europa 65 *t* 10%ige Alizarinpaste täglich (das Jahr zu 300 Arbeitstagen angenommen) erzeugt worden und ist die Produktion bis zu Anfang dieses Jahrhunderts nur noch sehr wenig gestiegen. Nachstehende Tabelle veranschaulicht die Ausfuhr Deutschlands von Alizarin (Alizarinrot) innerhalb der Jahre 1901—1923.

Sie betrug in *dz* (100 *kg*) offenbar 20%iger Paste:

Jahr	Menge in 100 *kg*	Jahr	Menge in 100 *kg*
1901	100 170	1909	62 711
1902	98 030	1910	62 473
1903	91 954	1911	51 113
1904	90 893	1912	59 752
1905	93 391	1920	33 384
1906	62 832	1921	31 060
1907	57 192	1922	40 320
1908	49 003	1923	38 646

Der Wert der Ausfuhr Deutschlands im Jahre 1912 betrug 9,2 Million. M. Hauptabnehmer für Alizarin waren: Britisch-Indien, England und die Vereinigten Staaten von Nordamerika. Im Jahre 1924 hatte die Ausfuhr nur noch einen Wert von 1 69 Million. M. und die Hauptabnehmer waren Britisch-Indien (50%) und Rußland (10%), während die Vereinigten Staaten als Abnehmer ausschieden.

Ein großer Konkurrenzkampf hatte ein bedeutendes Sinken der Alizarinpreise zur Folge, so kostete im Jahre 1870 die 10%ige Paste M. 13·— bis 14·—, im Jahre 1875 nur noch M. 5,70, sank dann 1877 auf M. 3,50, und im April 1881 konnten nur noch M. 2·— dafür erlöst werden. Am 15. September 1881 wurde von 7 deutschen und einer englischen Firma die erste Alizarinkonvention geschlossen. Der Konventionspreis war etwa M. 5.50 für

[1] F. FELSEN, Das Türkischrot und seine Konkurrenten. Berlin 1911, Verlag für Textilindustrie.
[2] Lehrb. der Farbenchemie, IV. Aufl., 1913, 259.

20%ige Ware und sank sofort nach Zerfall der Konvention (8. August 1885) auf M. 2,50. Während 1 *kg* 20%iges Alizarin 1888 noch M. 1,60 kostete, war der Preis gegen Ende der Neunzigerjahre bei großen Posten schon auf die Hälfte gesunken; so kostete 1900 1 *kg* 20%iges M. 0,8–0,9. Die zweite Konvention, der die Firmen *M.L.B.*, *BASF*, *Bayer* und BRITISH ALIZ. CO. angehörten (WEDEKIND u. CO. liefert an die deutschen Konventionsfirmen, *Griesheim* und CHEMISCHE FABRIK BUCKAU gehören der Vereinigung nicht an), setzte die Preise für gewöhnliche Marken auf M 1,30, für Extramarken auf M. 1,40 fest, sah sich aber gezwungen, dieselben auf M. 1,05 und M. 1,25 herabzusetzen.

Nach *Fierz*, 528, sollen in den Jahren 1900–1914 etwa 14000 *t* Alizarin (20%iger Teig) jährlich hergestellt worden sein im Werte von etwa 15 Million. M.

Heute wird Alizarin von der *I. G.*, *Nationale*, BRITISH ALIZ. CO., BEAVER CHEMICAL CORP., Damascus, NATIONAL ANILINE & CHEMICAL CO., New York, fabriziert.

Literatur: R. GNEHM, Die Anthracenfarbstoffe. Braunschweig 1897. — H. E. FIERZ-DAVID, Künstliche organische Farbstoffe. 1926. *Pohl.*

Alizarinfarbstoffe waren ursprünglich nur die vom Alizarin abgeleiteten Farbstoffe, später kamen auch andere Anthrachinonabkömmlinge hinzu. Heute versteht man darunter allgemein besonders echte Farbstoffe, namentlich für Wolle und Seide.

Man kann in färberischer Beziehung unterscheiden zwischen den sauren, einfach mit Säure, ohne Beize gefärbten und den Beizenfarbstoffen. Doch ist die Trennung nicht ganz scharf durchzuhalten, da einige saure Farbstoffe sich auch nachchromen lassen und einige Beizenfarbstoffe ausnahmsweise auch sauer gefärbt werden können.

In chemischer Beziehung treten hauptsächlich die beiden Gruppen der Anthrachinonabkömmlinge und der Azofarbstoffe hervor; letztere gehören zur Klasse der Beizenfarbstoffe, insbesondere solcher mit einer Hydroxylgruppe in o-Stellung zur Azogruppe. Eine besondere Wichtigkeit haben diejenigen, die Salicylsäure zur Azokomponente haben. Die meisten von ihnen sind, wie das in ihrer Natur als lackbildende Farbstoffe begründet ist, metallempfindlich. Man färbt sie deshalb am besten aus hölzernen Gefäßen; kupferne sollen nicht blank gescheuert werden; noch sicherer setzt man 0,1 *g* Rhodanammonium auf 1 *l* Flotte zu, wodurch eine Schutzschicht von unlöslichem Rhodankupfer gebildet wird. Kalkhaltiges Wasser ist vorher durch Zusatz von etwa 0,5 *g* oxalsaurem Ammonium auf 1 *l* zur heißen Flotte zu entkalken. Viele dieser Farbstoffe zeigen auch eine Empfindlichkeit dafür, ob das Chrom, mit dem sie sich zum Lacke verbinden sollen, ihnen als Chromsalz, z. B. Chromfluorid, oder als chromsaures Salz, z. B. Kaliumchromat, dargeboten wird. Infolgedessen zeigen auch die Färbungen auf Chromkali ganz wesentliche Verschiedenheiten in bezug auf Ton und Echtheit, je nachdem das Chromkali im Chromsud- oder im Nachchromungs- oder im Chromatverfahren zur Anwendung gelangt, da im ersten Falle z. B. ein großer Teil der Chromsäure bereits in Chromoxyd übergeführt ist, ehe der Farbstoff damit in Berührung kommt.

Alizarinastrol B, G (*I. G.*) (1908), ist ein saurer Anthrachinonfarbstoff, der ein lichtechtes grünliches Blau auf Wolle färbt. Die Walkechtheit wird durch Nachchromen noch verbessert, ohne Änderung des Farbtones. Vorzügliches Egalisierungsvermögen befähigt Alizarinastrol für die Wollstückfärberei; es dient auch für Seide sowie im Woll- und Seidendruck; durch Rongalit wird es rotgelb geätzt.

$NH \cdot CH_3$ ... CO ... CO ... $NH \cdot C_7H_6 \cdot SO_3Na$

Alizarinastrolviolett B, (*I. G.*) [1914] ist ein sehr lichtechter, saurer Egalisierungsfarbstoff für Wolle.

Alizarinblau ist Alizarinchinolin und wird durch Erhitzen von β-Aminoalizarin mit Glycerin und Nitrobenzol in schwefelsaurer Lösung dargestellt (*B.* **11**, 522 [1878]; **11**, 1646 [1879]; **12**, 1416 [1880]; *Möhlau-Bucherer* 227).

OH ... CO ... OH ... CO ... N

Alizarinblau S, S extra, SR (*I. G.*), ist die Verbindung des Alizarinblaus mit 2 *Mol.* Natriumbisulfit. Es wird dargestellt nach den *D. R. P.* 17695 und 23008 (*Friedländer* **1**, 168,

169) und kommt als 15%ige braune Paste oder als 50%iges Pulver in den Handel. Es löst sich in Wasser mit gelbbrauner Farbe und zersetzt sich beim Erwärmen dieser Lösung über 70° unter Abspaltung des Bisulfits und Abscheidung des ursprünglichen Farbstoffes. Der gleiche Vorgang findet beim Dämpfen im Kattundruck statt und beim Bedrucken von Kammzug. Außerdem findet die Bisulfitverbindung Verwendung zur Herstellung licht-, walk-, säure-, schwefel- und dekaturechter rötlicher Blaus auf gechromter Wolle im Wettbewerb mit Indigo.

Alizarinblauschwarz B, 3 B (*I. G.*) sind Beizenfarbstoffe der Anthrachinonklasse aus den Jahren 1895/96, sulfurierte Kondensationsprodukte aus Purpurin und Anilin. Sie lassen sich nach allen drei Chromungsmethoden auf Wolle färben; die nachgechromten Färbungen sind etwas grauer und weniger lebhaft. Sehr gutes Egalisierungsvermögen. Licht-, walk-, schwefel- und dekaturecht.

Alizarinbordeaux B, BD (*I. G.*) ist 1,2,5,8-Tetraoxyanthrachinon oder Chinalizarin. Es wird nach dem *D. R. P.* 60855 (*Friedländer* 3, 198) durch Oxydation von Alizarin (10 *kg*) mit rauchender Schwefelsäure von 70% Anhydridgehalt (100 *kg*) während 24—48h bei 35—40° dargestellt. Es wird hauptsächlich auf Baumwolle gefärbt und gedruckt und liefert auf Tonerdebeize ein bläuliches, auf Chrombeize ein bräunliches Bordeaux, licht-, wasch- und chlorecht. Seltener für Wolle und Seide gebraucht. Die Marke GD ist verwandt.

Alizarinbraun H, N, RS in Teig (*I. G.*), Trioxyanthrachinon oder Anthragallol, 1877 erfunden, aber erst 1886 von R. BOHN in die Technik eingeführt (*B.* **10**, 38 [1877]). Dargestellt durch Erhitzen von Gallussäure mit Benzoesäure und Schwefelsäure (Ausführungsbeispiel: *Möhlau-Bucherer* 217; *Fierz* 177). Der Farbstoff ist in Wasser unlöslich, in Alkohol mit gelber Farbe löslich. Er wird auf Baumwolle mittels Chrombeize oder auch Tonerdeeisenbeize gefärbt und gedruckt. Auf Wolle wird er nur auf Chromsud gefärbt und wegen seiner vorzüglichen Licht-, Walk-, Schwefel- und Dekaturechtheit viel für Uniformtuche angewendet. Das Anthragallol färbt ein gelbliches Braun; da sich aber bei der Darstellung des Farbstoffes durch Vereinigung zweier *Mol.* Gallussäure stets nebenher etwas Rufigallol, 1,2,3,5,6,7-Hexaoxyanthrachinon bildet, dessen Lack rötlichbraun ist, so erhält man je nach dem Mengenverhältnis, in dem beide Farbstoffe in dem Handelsprodukt gemischt sind, ein gelblich bis rötlich getöntes Braun.

Die Marken R-, S-Pulver (*I. G.*) sind die Natriumsalze des vorigen.

Alizarinbrillantgrün G, KG und SE (*I. G.*). Beizenfarbstoff der Anthrachinonreihe. Dargestellt nach *D. R. P.* 172464 und 181879 [1903] (*M. L. B.*, *Friedländer* 8, 316, 318), indem Leukochinizarin mit 4-Toluidin-2-sulfosäure in Gegenwart von Borsäure erhitzt wird. Liefert direkt in essigsaurem Bade oder nach den drei Chromierungsmethoden ein lebhaftes Blaugrün von hervorragender Licht-, Wasch- und Alkaliechtheit auf Uniformtuch, Garn, Kammzug und loser Wolle, ferner für Vigoureuxdruck und namentlich für Teppichgarne. Auch für Seide mittels Tonerde und Eisenbeizen.

Alizarinbrillantreinblau R (*I. G.*), 1926, ist ein saurer Farbstoff für Wolle von außergewöhnlich klarem Ton, der allerdings durch Nachchromen abgestumpft wird. Licht-, Schwefel- und Dekaturechtheit sind sehr gut, Alkali- und Schweißechtheit gut, Wasser-, Wasch- und Walkechtheit ziemlich gut. Weiße Baumwolleffekte bleiben rein. Der Farbstoff zieht auch im neutralen Glaubersalzbad auf Wolle und eignet sich daher sehr gut für Halbwolle; auch für Seide und Wollseide. Kupferne Gefäße stören nicht.

Alizarincyanin ND, NS, NSG in Teig (*I. G.*) sind 1,2,4,5,8-Pentoxyanthrachinon, 1,2,4,5,7,8- und das isomere 1,2,4,5,6,8-Hexaoxyanthrachinon. Sie werden nach *D. R. P.* 62018 (*Friedländer* 3, 212) dargestellt durch Oxydation von Alizarinbordeaux in Schwefelsäure mit Braunstein und Kochen des entstandenen Schwefelsäureesters mit verdünnten Säuren. Sie liefern lichtechte Blau auf mit Chrom angesottener Wolle, nicht so walk- und säureecht wie Alizarinblau, aber billiger. Die Einbadchrommethode stumpft nach Grau hin ab; Chromfluorid liefert das klarste Blau, verringert aber die Walkechtheit. Auf mit Alaun angesottener Wolle erhält man ein Violett von geringerer Echtheit als das Blau mit Chrom.

OH OH CO —OH CO OH OH

Die Marken G in Teig, RR, WRB, G, G extra, GG sind Imide der vorigen und entstehen aus dem bei ihrer Darstellung auftretenden Schwefelsäureester nach *D. R. P.* 62019 [1890] (*Friedländer* 3, 235) durch Auflösen in 20%igem Ammoniak, Filtern und Ausfällen mit Säuren. Grünstichiges Blau auf Wolle von ähnlichen Echtheitseigenschaften wie das vorige.

NH—⟨ ⟩—CH_3 CO SO_3H SO_3H CO NH—⟨ ⟩—CH_3

Alizarincyaningrün E, G, 3 G, K (*I. G.*) ist isomer mit Alizarinbrillantgrün G (*I. G.*) und von ganz ähnlichen Färbe- und Echtheitseigenschaften. Es wird dargestellt nach *D. R. P.* 125 698 und 107 730 [1898] (*Friedländer* 6, 359 und 5, 303), indem Chinizarin (1,4-Dioxyanthrachinon) mit p-Toluidin erhitzt und das Produkt sulfuriert wird.

Alizarincyanol B, EF, KE, SB, SG (*I. G.*) ist ein Gemisch der beiden Abkömmlinge der 1,5- und 1,8-Aminoanthrachinonsulfosäure und entsteht nach *D. R. P.* 183 395 [1903] (*M. L. B.*) (*Friedländer* 8, 312) unter Anlehnung an *D. R. P.* 114262 [1899] und 119362 [1900] (*BASF*) durch Kondensation von Anilin mit den durch Einwirkung von Brom auf 1,5-, bzw. 1,8-Aminoanthrachinonsulfosäure erhältlichen Dibromderivaten und Sulfurierung. Färbt Wolle im sauren Bade direkt lichtecht und lebhaft blau, durch Bichromat wenig beeinflußt.

NH_2 CO —Br CO SO_3H $NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ SO_3H NH_2 CO —Br CO $NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$

Alizarincyanolviolett R (*I. G.*), saurer Anthrachinonfarbstoff, dargestellt nach *D. R. P.* 172 464 und 181 879 (*M. L. B.*) (*Friedländer* 8, 316, 318) durch Erhitzen von Leukochinizarin mit 4-Toluidin-2-sulfosäure. Färbt Wolle und Seide gut gleich, wird durch Nachchromen gebläut.

OH CO CO $NH \cdot C_7H_6 \cdot SO_3Na$

Ähnlich sind: Alizarincyanol-dunkelbraun VD, -grünblau B und -rot B.

Alizarincyklamin R (*I. G.*), 1906, sehr licht- und waschechter Beizenfarbstoff für Heliotroptöne im Kattundruck mit Aluminium- und Chromacetat; auch für Wolle und Seide im sauren Bad.

Alizarindirektfarbstoffe (*I. G.*) sind Anthrachinonfarbstoffe, die die Wolle ohne Beize im sauren Bade färben.

Alizarindirektblau B (*I. G.*) entspricht Alizarincyanol B. Die Marken EB ESB, sind vorzüglich egalisierend, unübertroffen lichtecht; auch sehr alkali- und schweißecht; besonders für bessere Konfektion beliebt, weil die Bläue auch in künstlichem Licht erhalten bleibt; durch Chromen grüner und walkechter. Über die Herstellung der Marke EB, s. Anthrachinonfarbstoffe, S. 510. Die Marken SE (1923) und A (1924) liefern besonders klare Blau. Verwandt sind die Marken AGG, A3G und ER extra (1925).

Alizarindirektcyanin G, 3G, R, 3R [1913].

Alizarindirektgrün G entspricht Alizarinbrillantgrün G; verwandte Marken sind E und 5G.

Alizarindirektrot B, G (1923), 3G, 5G [1924] chrombeständig; weiße Baumwolleffekte bleiben rein.

Alizarindirektviolett R entspricht Alizarincyanolviolett R; verwandte Marken sind EBB und ER.

Alizarinechtblau B, ES (*I. G.*) ist ein Beizenfarbstoff für gechromte Wolle.

Alizarinechtblau BB (*Ciba*), [1926], ist ein saurer Egalisierungsfarbstoff für Wolle und Seide. Das klare Blau ist sehr lichtecht; nachgechromt oder auf Chrombeize gefärbt, wird es grüner und stumpfer, aber waschechter. Baumwolleffekte bleiben weiß.

Alizarinechtgelb GG (*I. G.*), [1921], ist ein Chromfarbstoff für Druckerei, sehr seifen-, chlor- und lichtecht.

Alizarinechtgrün G (*Ciba*) [1924] ist ein saurer Wollfarbstoff, der weniger gut gleich färbt, dafür aber waschecht ist und beim Nachchromen etwas walkechter wird.

Alizarinechtschwarz SP, T (*I. G.*), Beizenfarbstoffe der Anthrachinonreihe; liefern nach einer der drei Chromungsmethoden ein rötliches Schwarz auf Wolle, licht-, walk-, säure-, schwefel- und dekaturecht und gut egalisierend. Auch im Wolldruck sowie für Baumwolle und Seide verwendet.

Alizarinechtviolett R (*Ciba*) ist ein saurer Egalisierungsfarbstoff für Wolle und Seide, hervorragend lichtecht.

Alizarinegalisierungsviolett B, BR (*I. G.*) [1914] sind saure Egalisierungsfarbstoffe für Wolle und Seide.

Alizaringelb (*Sandoz*) 1890, beizenziehender Azofarbstoff aus β-Naphthylaminsulfosäure und Salicylsäure. Liefert ein billiges Gelb von guter Licht-, Walk- und Schwefelechtheit auf Wolle nach dem Nachchromungs-, Chromat- und Chromsudverfahren, nach letztem etwas reiner und grüner als nach erstem. Baumwolleffekte werden nicht angefärbt. Außerdem im Vigoureuxdruck, auf Chromleder und, mit Bariumchlorid gefällt, als Pigmentfarbe angewendet.

NaO_3S—$C_{10}H_6$—$N=N$—C_6H_3(CO_2H)(OH)

Alizaringelb GG (*Ciba, I. G.*), beizenziehender Azofarbstoff aus m-Nitranilin und Salicylsäure, dargestellt nach *D. R. P.* 44170 [1887] (*Friedländer* 2, 323; *Möhlau-Bucherer* 149), in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Paste. Färbt auf Wolle nach einer der drei Chromungsmethoden ein licht-, walk-, säure- und schwefelechtes Gelb. Im Kattundruck mit essigsaurem Chrom befestigt.

O_2N—C_6H_4—$N=N$—C_6H_3(CO_2H)(OH)

Die Marke 5G (*Ciba*) ist in Wasser löslich.

Alizaringelb R (*Ciba, I. G.*), beizenziehender Azofarbstoff aus p-Nitranilin und Salicylsäure, gibt ein rotstichiges Gelb von den gleichen Färbe- und Echtheitseigenschaften wie das vorige.

O_2N—C_6H_4—$N=N$—C_6H_3(CO_2H)(OH)

Alizaringeranol B (*I. G.*) [1912], saurer Anthrachinonpyrimidonfarbstoff, nach *Fierz* 625 folgendermaßen dargestellt: 4-Brom- oder 4-Nitro-1-methylaminoanthrachinon (*D. R. P.* 149 801, 256 515, 156 759, 164 791) wird mit p-Toluidin nach *D. R. P.* 159 129 und 165 139, darauf mit Urethan nach *D. R. P.* 205 035 behandelt, mit Zinkchlorid zum Pyrimidon kondensiert und sulfuriert; lebhaftes Rotviolett auf Wolle, durch Nachchromen etwas blauer und walkechter. Baumwolleffekte bleiben weiß, ebenso Seideneffekte, wenn mit Essigsäure gefärbt wird. Eisen ist ohne Einfluß, Kupfer stumpft den Ton ab.

[Strukturformel: CO, N, N—CH_3, C, CO, NH—C_6H_3(CH_3)(SO_3H)]

Alizaringrau SD (*I. G.*), aus Alizarinblau und Formaldehyd für den Kattundruck kondensiert.

Alizaringrün S (*I. G.*), Beizenfarbstoff, dargestellt nach *D. R. P.* 46654 (*Friedländer* **2**, 111) durch Oxydation von Alizarinblau mit rauchender Schwefelsäure. In Form seiner Bisulfitverbindung (*2 Mol.* $NaHSO_3$) gebraucht. Färbt ein licht-, wasch-, walk-, säure-, schwefel- und dekaturechtes Grün auf chromangesottener Wolle. Auch für Baumwolle und Seide.

OH OH CO —OH CO N OH

Die Marke FF (*I. G.*) [1923] ist ein Beizenfarbstoff für den Kattundruck mit Chromacetat. Das klare, bläuliche Grün ist auch gut chlorecht.

Alizarinindigo (*I. G.*) sind ausnahmsweise indigoide Küpenfarbstoffe. Sie sublimieren mit purpurfarbenen Dämpfen und sind in Wasser nicht, in Xylol mit blauer Farbe löslich. Sie färben aus braungelber Hydrosulfitküpe ein seifen- und chlorechtes Blau auf Baumwolle und dienen hauptsächlich im Kattundruck, aber auch in der Wollenechtfärberei.

Alizarinindigo B wird nach *D. R. P.* 237266 dargestellt. Kondensieren von Isatinanilid (und ähnlichen Isatinabkömmlingen) mit 4-Oxy-acenaphthen und seinen in o-Stellung zur *OH*-Gruppe nicht substituierten Abkömmlingen.

Die Marke G, dargestellt nach *D. R. P.* 237199 aus Dibromisatinchlorid und α-Anthrol, als schwärzlichblaues Pulver oder als 20%iger Teig im Handel. Färbt aus braungelber Hydrosulfitküpe ein reines grünstichiges Blau von gutem Egalisiervermögen, guter Wasch- und Koch- sowie vorzüglicher Chlor- und Überfärbeechtheit. Lichtechter als Indigo. Die Überfärbeechtheit wird durch Nachbehandlung mit Chromkali und Kupfervitriol noch gesteigert. Der Farbstoff zieht fast ganz aus. Auch wichtig für den Kattundruck.

O NH = C —Br CO Br

Alizarinindigo 3R, dargestellt aus Dibromisatinchlorid und α-Naphthol nach *D. R. P.* 237199, 241822, 241825 als dunkelblauer Teig oder schwärzlich blaues Pulver. Färbt Baumwolle aus hellgelber Hydrosulfitküpe vorzüglich chlor- und seifenecht; hauptsächlich im Kattundruck.

O NH = C CO

Alizarinindigo 7G, 5R und 7R, ferner Alizarinindigo-braun R, -grün B [1914] und G, -rot B [1915] = Thioindigo, -schwarz BG [1923], -violett B [1914] sind weitere Glieder der Alizarinindigoreihe von ähnlichen Färbe- und Echtheitseigenschaften.

Alizarinirisol R (*I. G.*), saurer Farbstoff der Antrachinonreihe, dargestellt nach *D. R. P.* 86150 [1894] und 91149 [1895] (*Friedländer* **4**, 308 und 315) durch Erhitzen von Chinizarin mit p-Toluidin und Sulfurieren. Isomer mit Alizarincyanolviolett R und von fast gleichen Färbe- und Echtheitseigenschaften.

OH CO CO $NH \cdot C_7H_6 \cdot SO_3Na$

Alizarinlichtfarbstoffe (*Sandoz*) sind gleich folgenden Farbstoffen der *I. G.*: -blau AR = Alizarinreinblau B; B, SE = Alizarinsaphirol B, SE; R = Cyananthrol R; -grün GS = Alizarinbrillantgrün; -violett RS = Alizarincyanolviolett R.

Alizarinlichtbraun GL und -grau 2 BL (*I. G.*) sind sehr lichtechte Beizenfarbstoffe für Wolle nach einem der 3 Chromverfahren; auch für Kammzugdruck geeignet.

Alizarinorange GG, R, RD, N, P (*I. G.*), ist β-Nitroalizarin oder 1,2-Dioxy-3-nitro-anthrachinon und wird nach *D. R. P.* 74562 (*I. G.*) (*Friedländer* **3**, 266) dargestellt durch Einwirkung von 3 *l* Salpetersäure (42° *Bé*) auf den aus 10 *kg* Alizarin in 200 *kg* Schwefelsäure (66° *Bé*) und 10 *kg* Borsäure erhaltenen Borsäureester bei 0° und Spalten des Borsäureesters durch Kochen der mit Natron-

OH CO —OH CO $—NO_2$

lauge bewirkten Lösung mit überschüssiger Schwefelsäure. Anderes Ausführungsbeispiel: *Möhlau-Bucherer* 224. Die Pulvermarken stellen das Natriumsalz dar. Der Farbstoff liefert, auf Baumwolle gefärbt und gedruckt, ein licht-, wasch- und chlorechtes lebhaftes Orange auf Tonerdebeize und ein rötliches Braun von gleicher Echtheit auf Chrombeize.

Alizarinorange R (*Sandoz*) = Alizaringelb R (*I. G.*).

Alizarinreinblau B (*I. G.*), saurer Farbstoff der Anthrachinonreihe, dargestellt durch Einwirkung von p-Toluidin auf Dibrom-α-amino-anthrachinon und Sulfurierung *D. R. P.* 126 392 (*Ztschr. Farbenind.* **1904**, 220; *Fierz* 182). Lebhaftes, lichtechtes Blau für Wolle und Seide; durch Nachchromen walkechter ohne Änderung des Tones.

$NH \cdot C_7H_6 \cdot SO_3H$ — CO — CO — Br — NH_2

Alizarinrot-S-Marken (*I. G.*) sind Alizarinsulfosäuren, u. zw. S, 1 WS sowie SW (*Ciba*) die Sulfosäure des Alizarins, dargestellt nach dem *D. R. P.* 3565 [1878] (*Friedländer* **1**, 310) durch Sulfurieren von Alizarin mit rauchender Schwefelsäure bei 170°. Im Handel sind die Natriumsalze als orangegelbe Pulver. Sie dienen zur Herstellung licht-, walk-, schwefel- und dekaturechter Färbungen und Drucke auf Wollstück. Auf Tonerde erhält man lebhaftes Scharlach, auf Chrom stumpfes Bordeaux, sowohl auf Ansud als durch Nachbehandlung.

OH — CO — OH — SO_3Na — CO

Alizarinrot SS, 2 SW, Sulfosäure des Anthrapurpurins bzw. deren Natriumsalz.

Alizarinrot SSS, 3 WS [1886]. Sulfosäure des Flavopurpurins bzw. deren Natriumsalz.

OH — CO — OH — HO — SO_3Na — CO

Alizarinrot PS, Sulfosäure des Purpurins.

Alizarinrubinol GW, 3 G, 5 G, R (*I. G.*) [1910], saure Anthrachinonpyridonfarbstoffe, dargestellt nach *D. R. P.* 233 126 durch Sulfurierung von p-Arylido-N-methylanthrapyridon; die R-Marke entsteht durch Behandeln von 1-Chloranthrachinon mit Methylamin nach *D. R. P.* 144 634 oder 256 515, Bromieren in 4-Stellung nach *D. R. P.* 164 791, Acetylieren der Aminogruppe mit Acetylchlorid, Kondensieren mit Natronlauge zum Pyridon nach *D. R. P.* 192 201, Behandeln mit p-Toluidin nach *D. R. P.* 201 904 und Sulfurieren; GW wird mit Sulfanilsäure, 3 G mit Anilindisulfosäure und 5 G wahrscheinlich mit Chloranilin statt Toluidin hergestellt (*Fierz* 623); sie liefern klare, lichtechte Rot auf Wollstück und im Vigoureuxdruck. Sehr wenig chromempfindlich. Baumwolleffekte bleiben weiß, auch Seideneffekte, wenn mit Essigsäure gefärbt wird.

CO — HC — $N \cdot CH_3$ — CO — $NH \cdot C_7H_6 \cdot SO_3H$

Alizarinsaphirol B (*I. G.*), der älteste Vertreter der sauren Anthrachinonfarbstoffe.

NH_2 — OH — CO — SO_3Na — NaO_3S — CO — OH — NH_2

Dargestellt nach *D. R. P.* 96364 (*Friedländer* 5, 246), indem 30 *kg* Anthrarufin (1,5-Dioxyanthrachinon) mit 120 *kg* Schwefelsäure von 20% SO_3-Gehalt auf 120° erhitzt werden, bis sich die Disulfosäure beim Eingießen einer Probe in Wasser klar löst. Nun werden weitere 380 *kg* Schwefelsäure (66° *Bé*) hinzugefügt und bei 20—30° 80 *l* einer Nitriersäure, enthaltend 16 *kg* HNO_3, zufließen gelassen und auf 60° erhitzt. Die beim Erkalten sich abscheidende Dinitroanthrarufindisulfosäure wird abgefiltert, in 4000 *l* heißem Wasser gelöst und mit 500 *l* gesättigter Kochsalzlösung in das Natriumsalz übergeführt, das beim Erkalten auskrystallisiert. Von diesem werden 5 *kg* in 250 *l* heißen Wassers gelöst und bei 30° 14 *kg* Zinnchlorür in 30 *l* Wasser und 30 *l* Salzsäure (33% *HCl*) hinzugefügt.

Die entstehende Diaminoanthrarufindisulfosäure kommt als grünschwarzes Pulver in den Handel. Zusatzpatente zu dem erwähnten Hauptpatente sind die

D. R. P. 100 136, 100 137, 105 501, 108 362 (*Friedländer* **5**, 247, 249, 250, 251). Vorzüglich echter Egalisierfarbstoff ersten Ranges für Wollstück von rötlichblauem Ton, der Baumwolleffekte weiß läßt; salzempfindlich.

Alizarinsaphirol SE, *D. R. P.* 117 892, 119 228, ist die dem vorigen entsprechende Monosulfosäure und der wichtigste Farbstoff dieser Gruppe. Er ist etwas röter, salzecht (SE) und egalisiert besser.

Alizarinsaphirol A [1925] ist eine weitere Marke von entsprechenden Färbe- und Echtheitseigenschaften.

Alizarinsaphirblau A, CB, CR und G sind entsprechende Marken der *Ciba*; G ist schweißechter als CB.

Alizarinschwarz WR (*I. G.*) ist Naphthazarin oder 1,4-Dioxynaphthochinon.

O OH
O OH

Es wurde bereits 1861 von ROUSSIN aus 1,5- und 1,8-Dinitronaphthalin durch Einwirkung *konz.* Schwefelsäure in Gegenwart von Zink dargestellt. Der technischen Verwendung wurde es aber erst 1887 durch BOHN zugänglich gemacht, der die wertvollen Eigenschaften des Chromlackes im Gegensatze zu den früher angewendeten Tonerde-, Eisen- und Zinnverbindungen feststellte und die wasserlösliche Bisulfitverbindung des Farbstoffes — Marken S und SR — nach *D. R. P.* 41518 (*Friedländer* **1**, 570) zuerst darstellte. Heute verwendet man zur Herstellung dieses wichtigen Farbstoffes nicht mehr Zink und Schwefelsäure, sondern Schwefel und rauchende Schwefelsäure (*Möhlau-Bucherer* 233). Über die Konstitution s. DIMROTH und RUCH, *A.* **446**, 123. Der Farbstoff ist in kaltem Wasser unlöslich, beim Kochen löst er sich etwas mit rotbrauner Farbe. Er liefert auf Wolle, nach einem der 3 Chromungsverfahren gefärbt, ein licht-, walk-, säure- und unübertroffen pottingechtes rötliches Schwarz. Die S-Marken (Bisulfitverbindungen) lösen sich mit gelbbrauner Farbe in Wasser und dienen für Druckzwecke.

Alizarinuranol R (*I. G.*) [1911], saurer Anthrachinonfarbstoff, nach *Fierz*, 519 dargestellt aus 1,4-Diaminoanthrachinon und Epichlorhydrin nach *D. R. P.* 218 571 und Sulfurieren nach *D. R. P.* 220 627, färbt ein besonders klares, lebhaftes Blau auf Wolle von vorzüglicher Lichtechtheit. Läßt Baumwolle weiß. Chrom, Eisen und Kupfer stumpfen den Ton ab. Noch reiner ist die Marke 2 B [1913]; sie wird statt mit Epichlorhydrin mit Äthylenoxyd in Eisessig-Nitrobenzol nach *D. R. P.* 235 312 hergestellt. Die Sulfogruppe tritt wahrscheinlich in die Seitenkette (*Fierz* 519).

Alizarinviridin FF (*I. G.*), Beizenfarbstoff der Anthrachinonreihe, dargestellt durch Erhitzen von Leukoalizarinbordeaux (nach *D. R. P.* 90722) mit p-Toluidin und Sulfurierung (nach *D. R. P.* 91150). Auf chromgebeizter Baumwolle gefärbt oder mit essigsaurem Chrom gedruckt, licht- und waschechtes Blaugrün, das sich mit Chlorat ätzen läßt. Auch zum Färben tonerde- oder chromgebeizter Seide geeignet. *Ristenpart.*

$SO_3H \cdot C_7H_6 \cdot NH$ — OH — CO — OH — CO — $SO_3H \cdot C_7H_6 \cdot NH$

Alkaliblau, extra, 5 R-R, B-7 B (*Ciba, Geigy, I. G.*), saurer Triphenylmethanfarbstoff, dargestellt durch Sulfurierung von Anilinblau (Triphenylrosanilin und p-Rosanilin gemischt) zur Monosulfosäure und Herstellung des Natriumsalzes. *E. P.* 1857 [1862]. Blaues Pulver, in Wasser farblos löslich, färbt Wolle im alkalischen (boraxhaltigen) Bade; das Blau muß aber nach dem Waschen erst durch Schwefelsäure entwickelt werden. Der Farbstoff egalisiert vorzüglich, ist aber mäßig lichtecht; auf Seide ist er echter. *Ristenpart.*

$C_6H_5 \cdot NH$ — HO — C — $NH \cdot C_6H_5$ — $HN \cdot C_6H_4 \cdot SO_3Na$

Alkalichlorid-Elektrolyse, s. Chloralkali-Elektrolyse.

Alkaliechtgrün 3 B, 3 G, 10 G [1922] (*I. G.*), saure Triphenylmethanfarbstoffe für Wolle, alkali- und waschecht, chrombeständig; Baumwolleffekte werden nicht angefärbt. 3 G ist gleich Eriogrün extra; 10 G zieht auch neutral auf Wolle und eignet sich auch für den Wolldruck. *Ristenpart.*

Alkalilysol (SCHUELCKE & MAYR, Hamburg), ein in Lösung gebrachtes Kresolpräparat zur Desinfektion (5%) tuberkulöser Sputa. *Dohrn.*

Alkalimodebraun SE (*I. G.*), substantiver Azofarbstoff für Baumwolle.

Alkalischmelzen. Hierunter versteht man hauptsächlich die 1867 von KEKULÉ, WURTZ und DUSART aufgefundene Methode zur Umwandlung aromatischer Sulfosäuren in die entsprechenden Phenole durch Erhitzen mit Alkalien. Diese Umsetzung geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$R \cdot SO_3Na + 2NaOH = R \cdot ONa + Na_2SO_3 + H_2O.$$

H. WICHELHAUS führte diese Reaktion im Jahre 1869 in die Technik ein, indem er Naphthalin-1-sulfosäure durch Verschmelzen mit Ätznatron in α-Naphthol umwandelte. Zur gleichen Zeit begannen die Versuche, die Alkalischmelze auch für die technische Herstellung des Alizarins (s. d.) aus Anthrachinonsulfosäure nach der von C. GRAEBE, C. LIEBERMANN, H. CARO sowie von PERKIN aufgefundenen Methode zu verwerten.

Die Alkalischmelzen werden meist unter Verwendung von Ätznatron in gußeisernen Rührkesseln vorgenommen, die entweder mit direktem Feuer (ev. unter Verwendung von Öl- bzw. Bleibädern) oder mit überhitztem Wasser oder Dampf geheizt werden (vgl. Alizarin, Naphthole bei Naphthalinabkömmlingen, Phenol). In manchen Fällen verwendet man ein Gemisch von Ätzkali und Ätznatron, das einen niedrigeren *Schmelzp.* als die Einzelbestandteile hat (s. m-Oxy-benzoesäure unter Benzoesäure). Die angewendeten Ätzalkalien müssen, von besonderen Fällen abgesehen (s. u.), chloratfrei sein, weil viele der in der Schmelze entstehenden Phenole oxydationsempfindlich sind. Die Natriumsalze der Sulfosäuren, welche verschmolzen werden sollen, dürfen kein Kochsalz enthalten, also nicht durch Aussalzen gewonnen sein. Das Kochsalz ist in der Schmelze unlöslich und veranlaßt Anbacken und Anbrennen des Inhalts.

Hier und da verfährt man auch derart, daß man besonders für kleinere Quantitäten gußeiserne verschließbare Schmelzröhren benutzt, von denen eine größere Anzahl in einem Backofen gleichzeitig erhitzt wird (s. Resorcin). Wirkt schmelzendes Ätzalkali zu energisch ein, so kann man *konz.* wässerige Laugen (Druckschmelze) zur Umsetzung benutzen, ev. unter Verwendung von Rührautoklaven; so entsteht z. B. aus der 1-Naphthol-3,6,8-trisulfosäure und 60%iger Natronlauge bei etwa 200° die 1,8-Dioxynaphthalin-3,6-disulfosäure (Chromotropsäure):

SO_3H OH / SO_3H— —SO_3H → OH OH / SO_3H— —SO_3H

An Stelle der Natronlauge wird in einigen Fällen vorteilhaft Calciumhydroxyd als Alkali benutzt; das von ILJINSKY (*B.* **36**, 4196 [1903] und **37**, 69 [1904]) aufgefundene Verfahren, das meistens mit Kalkbrei ausgeführt wird, führt den Namen „Kalkdruckschmelze". Auf diese Weise läßt sich z. B. das 2-Oxyanthrachinon aus der Anthrachinon-2-sulfosäure herstellen.

Eine besondere Art der Alkalischmelzen sind die sog. Oxydationsschmelzen. Hierbei wird der Schmelze ein Oxydationsmittel, wie Salpeter oder Chlorat, zugesetzt und neben dem Ersatz der Sulfogruppen durch Hydroxyl gleichzeitig eine Oxydation bewirkt. Auf diese Weise wird z. B. aus der Anthrachinon-2-sulfosäure

Alizarin (s. d.) hergestellt. Auffallenderweise entsteht aber beim Verschmelzen von p-Toluolsulfosäure mit Kaliumhydroxyd und Bleisuperoxyd hauptsächlich Benzoesäure (C. GRAEBE und KRAFFT, *B.* **39**, 794, 2507 [1906]).

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß der Indigo sowohl aus Phenylglycin-carbonsäure als auch aus Phenylglycin durch Erhitzen mit Alkalien gewonnen wird. Das Alkali wirkt in diesem Falle als ein Mittel zur Abspaltung von Wasser (Kondensationsmittel). Um diese Wirkung zu erhöhen, werden dem Alkali Substanzen zugesetzt, die eine große Affinität zu dem gebildeten Reaktionswasser besitzen, wie z. B. gebrannter Kalk, Natriumamid u. s. w.

Die Alkalischmelzen werden in der Technik der Zwischenprodukte und organischen Farbstoffe außerordentlich häufig angewendet, so z. B. zur Herstellung von Phenol, Resorcin, den Naphtholen und den technisch wichtigen Naphthol- und Aminonaphtholsulfosäuren. Von den Farbstoffen seien Alizarin, Indigo, Indanthren, Flavanthren erwähnt.

Literatur: FIERZ-DAVID, Grundlegende Operationen der Farbenchemie. Berlin 1924. — H. FEUCHTER, *Chem.-Ztg.* **1914**, 273. — H. WICHELHAUS, Sulfieren, Alkalischmelzen der Sulfosäuren, Esterifizieren. Leipzig 1911. — E. SCHWENK, *Chem.-Ztg.* **1928**, 45. *F. Ullmann.*

Alkaliviolett extra, A, C, LR, R (*I. G.*), I (*Ciba*), 1886, saurer Triphenylmethanfarbstoff, dargestellt nach *D. R. P.* 27789 (*Friedländer* **1**, 80) durch Kondensation von Methyldiphenylamin mit Tetraäthyldiaminobenzophenon und Sulfurieren. Blauviolettes Pulver, in Wasser und Alkohol löslich, färbt Wolle in alkalischem, neutralem und saurem Bade gut gleich und walkecht, aber nicht lichtecht. *Ristenpart.*

$(C_2H_5)_2N-C_6H_4-C(OH)(-C_6H_4-N(C_2H_5)_2)-C_6H_4-N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot SO_3Na$

Alkaloidgewinnung. Infolge ihrer überaus wichtigen therapeutischen Eigenschaften sind viele Alkaloide Gegenstand technischer Gewinnung. Diese sowie vor allem die Reindarstellung der Alkaloide im Großbetrieb war aber erst möglich, nachdem man mit der chemischen Natur und den Eigenschaften dieser Körperklasse näher bekannt geworden war. Das erste in reiner Form gewonnene Alkaloid ist bekanntlich das Morphin, das SERTÜRNER aus dem Opium isolierte. Nach SERTÜRNERS Entdeckung machte die Isolierung und Reindarstellung neuer Pflanzenbasen rasche Fortschritte. Es waren aber lediglich wissenschaftliche Zwecke, zu denen man die reinen Alkaloide darstellte und verwendete; im Handel waren nur die Pflanzenteile, welche die physiologisch wirksamen Bestandteile enthielten, anzutreffen. Erst als die wissenschaftlichen Untersuchungen größere Fortschritte gemacht hatten, konnten auch Methoden ausgearbeitet werden, die eine technische Alkaloidgewinnung ermöglichten. Heute findet man große Fabrikanlagen, die sich mit der Darstellung der Opiumalkaloide (Morphin), der Chinaalkaloide (Chinin) sowie vieler anderer wichtiger Pflanzenbasen befassen.

Methoden der technischen Alkaloidgewinnung.

Die Methoden zur Isolierung der Alkaloide aus den betreffenden Pflanzen bzw. Pflanzenteilen variieren je nach den Eigenschaften der zu gewinnenden Alkaloide sowie der Form, in der sie in der Pflanze enthalten sind. Daß das Pflanzenmaterial, bevor man zur Abscheidung der Alkaloide übergeht, in geeigneter Weise zerkleinert werden muß, ergibt sich von selbst. Da die Alkaloide durchweg basische Eigenschaften haben, so kommen sie nur ausnahmsweise frei in der Pflanze vor; sie sind vielmehr fast immer an irgend welche sauren Bestandteile gebunden. Aus diesen salzartigen Verbindungen können sie durch stärkere basische Körper, als sie selbst sind, wie Alkalilaugen, Kalkmilch, Ammoniak, gebrannte Magnesia u. s. w., in Freiheit gesetzt und dann durch geeignete Lösungsmittel extrahiert werden. Sind sie mit Wasserdämpfen flüchtig, so lassen sie sich auch durch Destillation mit gespanntem Dampfe gewinnen.

Nach andern Methoden zur Alkaloidgewinnung verfährt man in der Weise, daß man ihre salzartigen Verbindungen, so wie diese in der Pflanze enthalten sind, mit Wasser oder einem andern Lösungsmittel auszieht und die so gewonnenen Lösungen auf die betreffenden Alkaloide in der später zu beschreibenden Weise (s. Opiumalkaloide) weiterverarbeitet. Eine dritte Methode zur Isolierung beruht darauf, daß man die Pflanzenteile mit Wasser oder verdünntem Alkohol, die durch Zusatz einer starken Mineralsäure (Schwefelsäure, Salzsäure) angesäuert werden, erschöpfend auszieht. Durch diese starken Säuren werden die Alkaloide den verhältnismäßig schwachen organischen Säuren, an die sie in der Pflanze gebunden sind, entzogen und gehen als meist leicht lösliche Sulfate oder Chlorhydrate in die wässerige bzw. wässerigalkoholische Lösung über, aus der sie dann nach gehöriger Konzentration durch starke Basen wieder zur Abscheidung gebracht werden können. Hat man zur Extraktion eine verdünnte alkoholische Lösung verwendet, so muß der Alkohol zunächst durch Destillation entfernt werden. Sind, was häufiger der Fall ist, die freien Alkaloide ebenfalls beträchtlich in Wasser löslich (und nicht mit Wasserdämpfen flüchtig), so scheidet man sie dadurch ab, daß man sie in schwer lösliche Salze oder Doppelsalze überführt. Als solche Fällungsmittel kommen z. B. in Betracht: Tannin, Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure, Merkurijodid-Jodkalium, Wismutjodid-Jodkalium u. s. w.

Zur Gewinnung wieder anderer Alkaloide (s. Solanumalkaloide) preßt man die Pflanzenteile aus und scheidet die Basen aus dem Preßsaft in geeigneter Weise ab.

Große Schwierigkeit macht bei der Alkaloidgewinnung die vollständige Befreiung der Pflanzenbasen von Fetten, Harzen, Eiweißstoffen u. s. w., die bei der Extraktion immer zum Teil mit in Lösung gehen. Auch die Trennung der einzelnen Alkaloide voneinander (aus den Pflanzen extrahiert man fast stets Alkaloidgemische) ist häufig recht umständlich (s. Opiumalkaloide) und erfordert die größte Aufmerksamkeit sowie reichliche Erfahrung der damit beschäftigten Arbeitskräfte. Auf die Ausführung der Methoden, nach denen man im Großbetriebe die Alkaloide aus den Pflanzen extrahiert und die erhaltenen Alkaloidgemische trennt, soll im folgenden für die wichtigsten Pflanzenbasen etwas näher eingegangen werden.

1. Berberisalkaloide (s. auch diese).

Von den Berberisalkaloiden wird technisch nur das Berberin und das Hydrastin gewonnen, während die übrigen, wie Oxyacanthin, Canadin, Berbamin, bisher keine praktische Bedeutung erlangt haben. Berberin sowie auch Hydrastin finden sich in sehr verschiedenen Pflanzen, sogar in solchen, die verschiedenen Familien angehören. Die technische Darstellung der beiden Alkaloide variiert etwas, je nach der Pflanzenart, aus der sie gewonnen werden sollen. Als Beispiel möge die Darstellung aus dem Rhizom von Hydrastis canadensis, in dem beide am reichlichsten vorkommen, näher erörtert werden. Die fein gemahlene Droge wird unter Einhaltung der hierfür bekannten Regeln mit Sodalösung gemischt und in geeigneten Extraktionsanlagen zunächst mit Äther extrahiert, der nur das Hydrastin auslöst, das schon zum großen Teil beim Abdestillieren des Äthers auskrystallisiert. Die bis etwa $^1/_{10}$ des Drogengewichts eingeengten gesammelten ätherischen Mutterlaugen, die neben Fett und Harz noch Hydrastin enthalten, werden so lange mit verdünnter wässeriger Salzsäure erschöpft, bis kein Alkaloid mehr aufgenommen wird Die filtrierten wässerigen Lösungen lassen auf Zusatz von Ammoniak das Hydrastin fallen. Das gesamte vorstehend gewonnene Hydrastin wird zweckmäßig zur Entfernung von Verunreinigungen zunächst aus Alkohol unter Zuhilfenahme von Tierkohle und Blankit umkrystallisiert und dann nach folgendem Verfahren sofort nahezu weiß gewonnen: das Hydrastin wird mit nicht zuviel Wasser und Essigsäure zur Lösung gebracht, diese mit wenig Blankit gebleicht und mit viel Äther übergossen.

Dann scheidet man die Base mit Pottaschelösung ab und schüttelt sie sofort mit dem Äther aus. Die zunächst amorph fallende Base löst sich vollständig im Äther, wenn genügende Mengen angewendet wurden, und krystallisiert gleich darauf in feinen weißen Krystallen aus, wobei man noch so viel Zeit hat, daß die ätherische Lösung in ein besonderes Krystallisiergefäß abgegossen werden kann. Diese Reinigungsmethode, bei der empfindliche Stoffe keiner erhöhten Temperatur ausgesetzt werden, ist auch für andere Alkaloide, die im krystallisierten Zustande schwer in Äther löslich sind, mit Vorteil zu verwenden, worauf jeweils hingewiesen wird. Die Erzielung von weißem Hydrastin bereitet bekanntlich sonst erhebliche Schwierigkeiten.

Zur Überführung der Base in das am meisten gehandelte Chlorhydrat löst man sie in der 3fachen Menge absoluten Alkohols unter Zuhilfenahme der berechneten Menge absolut-alkoholischer Salzsäure und gießt diese, neutrales Hydrastinchlorhydrat enthaltende Lösung in die etwa 30fache Menge Äther (*spez. Gew.* 0,720) in dünnem Strahl unter heftigem Rühren langsam ein. Nach etwa 2stündigem Stehen wird abgesogen, mit Äther (*spez. Gew.* 0,720) nachgewaschen, im Trockenschrank bei 40—60° getrocknet und fein gesiebt.

Die nach obigem Extraktionsverfahren vom Hydrastin befreite Droge wird nach Entfernung des Äthers mit Alkohol (94%) erschöpfend ausgekocht, wodurch das Berberin in Lösung geht. Die gesammelten spirituösen Auszüge werden auf $^1/_4$ des Drogengewichtes eingeengt und mit Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuert. Nach etwa 12^h kann abgesaugt, das Salz mit Spiritus nachgewaschen und bei mäßiger Wärme getrocknet werden. Die so gewonnenen Salze enthalten noch Harze u. s. w., von denen sie in geeigneter Weise befreit werden können, wodurch sie in leuchtend hellgelber Farbe erhalten werden.

Man kann Hydrastin und Berberin auch sofort und zu gleicher Zeit der Droge mit Spiritus entziehen; die Trennung erfolgt dann sinngemäß nach vorstehendem Verfahren, nur isoliert man zunächst das Berberin als Chlorhydrat oder Sulfat und aus dessen Lauge das Hydrastin durch Ausfällen mit Ammoniak.

Um freies Berberin zu gewinnen, wird das Sulfat in Wasser aufgenommen und die Schwefelsäure durch einen möglichst geringen Überschuß von Barytwasser ausgefällt. Die Flüssigkeit wird von dem Bariumsulfat getrennt und das noch in der Lösung enthaltene Barium durch Einleiten von Kohlensäure als Bariumcarbonat abgeschieden. Die blanke filtrierte Lösung, die nunmehr das freie Berberin enthält, wird zur Krystallisation eingedampft und das auskrystallisierende Berberin durch Umlösen aus Wasser (oder Sprit) gereinigt. Als wichtiges Salz des Berberins ist das Berberinchlorhydrat zu nennen. Auch das Berberinsulfat, dessen Bereitung bereits mitgeteilt ist, sowie das saure Berberinsulfat, welches wegen seiner Schwerlöslichkeit zur Reinigung des Berberins verwendet wird, haben besondere Bedeutung.

Zu den Berberisalkaloiden gehört ferner noch ein Umwandlungsprodukt des Hydrastins, das Hydrastinin, das als freie Base sowie auch in Form des Chlorhydrats als blutstillendes Mittel ausgedehntere Verwendung gefunden hat. Um es darzustellen, wird Hydrastin unter besonderen Bedingungen mit Salpetersäure oxydiert, u. zw. verfährt man in der Weise, daß man 10 *Gew.-Tl.* Hydrastin mit 50 *Vol.-Tl.* Salpetersäure vom *spez. Gew.* 1,3 und 25 *Vol.-Tl.* Wasser unter heftigem Rühren vorsichtig so lange auf 50—60° erwärmt, bis eine entnommene Probe mit Ammoniak keine Fällung mehr gibt. Man hat besonders darauf zu achten, daß während der Oxydation keine oder doch nur geringe Kohlensäureentwicklung stattfindet. Aus der sauren, schnell niedergekühlten Lösung fällt man das freie Hydrastinin durch Übersättigen mit Kali- oder Natronlauge, trocknet und krystallisiert es dann aus Ligroin um. Hydrastininchlorhydrat gewinnt man aus der freien Base, indem man diese in der berechneten Menge *konz.* Salzsäure löst und die Lösung bis zur beginnenden Krystallisation eindunsten läßt. Die erhaltene Krystallmasse wird nach dem Trocknen in absolutem Alkohol gelöst und die

Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Äther versetzt. Nach längerem Stehen erhält man einen dicken Krystallbrei von reinem Hydrastininchlorhydrat. Man entfernt die Mutterlauge durch Absaugen und trocknet die Krystalle im Vakuum.

2. Chinaalkaloide (s. auch diese).

Von der fabrikmäßigen Darstellung aller Alkaloide hat die Gewinnung der Chinaalkaloide, besonders des Chinins, neben der der Opiumbasen den größten Umfang erreicht. Die für die Fabrikation erforderliche Chinarinde stammt hauptsächlich aus Südamerika, aus Indien und von Java, von wo sie unter der Bezeichnung „Fabrikrinde", in Ballen zusammengestampft, nach Europa versendet wird. Der Alkaloidgehalt der Rinden ist sehr wechselnd; die südamerikanischen Rinden enthalten durchweg 2—3% Chinin, während man in der Rinde von Calisaya Ledgeriana, die von Java stammt, schon bis 13% gefunden haben will. Neben dem Chinin finden sich in ebenfalls wechselnder Menge in der Rinde Cinchonidin, Chinidin (=Conchinin), Cinchonin und andere Alkaloide, meist an Chinasäure oder Chinagerbsäure gebunden.

In den Chininfabriken werden Chinin sowie auch seine Begleitalkaloide zunächst als Sulfate gewonnen, die dann auf die freien Basen oder andere Salze umgearbeitet werden. Hauptsächlich sind es 2 Verfahren, nach denen die Isolierung der Alkaloide aus der Rinde ausgeführt wird: Die Dekantiermethode und die Deplaziermethode.

Bei beiden Verfahren wird die Rinde zunächst in Stampfwerken und Mühlen fein pulverisiert und dann in großen Bottichen, die mit Rührwerken versehen sind, mit Kalkmilch zu einem Brei verrührt. Dabei werden das Chinin sowie auch die übrigen Basen aus den Verbindungen mit den obenerwähnten Säuren freigemacht. Zwecks Isolierung der Alkaloide wird nun nach der Dekantiermethode in der Weise verfahren, daß man die alkalisch reagierende Masse in rotierende, heizbare Rührwerke bringt und sie mit hochsiedenden Ölen, wie Paraffinöl, unter gleichzeitigem Erwärmen durchrührt, wobei die Alkaloide von dem Öl aufgenommen werden. Nach mehreren Stunden stellt man das Rührwerk ab und läßt die Masse erkalten. Die Rinde setzt sich sehr bald zu Boden und die oben schwimmende klare Öllösung der Alkaloide wird abgehoben. Dieses Ausschütteln mit Öl muß 2—3mal wiederholt werden, ehe alle Basen vollständig aus der Rinde herausgelöst sind. Die vereinigten Öllösungen werden mit stark verdünnter Schwefelsäure durchgewaschen, wobei die Alkaloide den Paraffinen entzogen werden und als Sulfate in die saure wässerige Lösung gehen. Das nach kurzem Stehen sich auf der Lösung wieder absetzende Öl wird abgehoben und wieder zu neuen Extraktionen verwendet.

Das zweite Verfahren, das Deplazierverfahren, beruht auf demselben Prinzip wie das soeben beschriebene, nur die zur Verwendung kommenden Apparate sind anders gebaut. Die Extraktion der alkalisch gemachten Rinde wird in großen zylindrischen Gefäßen, die mit sog. Senkböden versehen sind, vorgenommen. Den Öllösungen werden die Alkaloide in der obenerwähnten Weise mit verdünnter Schwefelsäure entzogen.

An Stelle der hochsiedenden Öle werden auch vielfach niedrigsiedende Extraktionsmittel, wie Äther, Benzin, Ligroin oder tiefsiedende Paraffinöle verwendet. Um aus diesen Lösungen die Pflanzenbasen abzuscheiden, wird das Lösungsmittel aus Destillierblasen abgedampft. Die zurückbleibenden harzigen Massen werden mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen, in der sich nur die Alkaloide lösen, während die Harze u. s. w. zurückbleiben. Im weiteren handelt es sich lediglich um die nicht leichte Aufgabe der Trennung des Gemisches von Alkaloidsulfaten. Hierzu sind zahlreiche Methoden im Gebrauch, und fast jede Fabrik arbeitet nach ihren besonderen, meist geheimgehaltenen Verfahren. An dieser Stelle sei nur eines der

Verfahren erwähnt, auch können nur diejenigen Alkaloide berücksichtigt werden, welche praktische Bedeutung haben, also Chinin, Cinchonin, Cinchonidin und Chinidin.

A. Chinin. Die nach einem der obigen Verfahren erhaltene schwefelsaure Alkaloidlösung wird in der Hitze mit Soda genau neutralisiert. Beim Erkalten und nach längerem Stehen scheidet sich unreines Chininsulfat aus; beigemengt sind ihm vor allem Sulfate von Hydrochinin und Cinchonidin, von denen es durch wiederholte fraktionierte Krystallisation aus heißem Wasser, zweckmäßig unter Zusatz von Knochenkohle, befreit wird. Bedeutend leichter gelingt die Reinigung, wenn man das rohe Chininsulfat zunächst durch Auflösen in verdünnter Schwefelsäure in Bisulfat überführt, das sich infolge seiner größeren Krystallisationsfähigkeit viel leichter von Hydrochinin und Cinchonidin befreien läßt. Um das Bisulfat wieder in das Sulfat zu verwandeln, löst man es in heißem Wasser auf und neutralisiert die sauer reagierende Lösung genau mit Soda. Beim Erkalten scheidet sich reines Chininsulfat aus.

Zwecks Darstellung des freien Chinins (Chininum purum) wird das reine Sulfat in Wasser gelöst und die Base durch Ammoniak ausgefällt. Der voluminöse, nicht krystallisierte Niederschlag nimmt nach längerem Stehen 3 *Mol.* Krystallwasser auf und geht in das gut krystallisierte Chininhydrat über, das auf Filtern oder in Beuteln gesammelt und bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion mit Wasser gewaschen wird. Die bei der Chinindarstellung erhaltenen Mutterlaugen bilden das Ausgangsmaterial für die Gewinnung der übrigen Chinaalkaloide.

Das wichtigste Chininsalz ist das bereits erwähnte Chininsulfat. Außerdem sind aber auch das saure Chininsulfat, Chininvalerianat und Chininchlorhydrat noch von Bedeutung. Zur Darstellung der letzteren geht man entweder von freiem Chinin aus, das man mit Salzsäure genau neutralisiert, oder aber man benutzt zu seiner Gewinnung das Chininsulfat. Um dieses Salz in das Chlorhydrat überzuführen, löst man es unter Zusatz von Salzsäure in siedendem Wasser auf, fällt die Schwefelsäure mit Chlorbarium und überläßt die Lösung nach dem Abfiltrieren des Bariumsulfats und dem Eindampfen auf Dampfbädern der Krystallisation.

In neuerer Zeit hat auch das gerbsaure Chinin, Chinintannat, Bedeutung erlangt, u. zw. lediglich wegen seines nur sehr schwachen Geschmacks. Zu seiner Bereitung löst man Chininsulfat in Wasser, dem man möglichst wenig verdünnte Schwefelsäure zufügt, und fällt das Tannat durch Zusatz einer wässerigen, etwas Salmiakgeist enthaltenden Tanninlösung.

B. Cinchonidin. Die Abscheidung dieses Alkaloids wird durch Zusatz einer *konz.* Lösung von SEIGNETTE-Salz zu den Chininsulfatmutterlaugen bewirkt. Das infolge seiner Schwerlöslichkeit ausfallende Cinchonidintartrat (dem ev. noch etwas Chinintartrat beigemengt ist) wird zur weiteren Reinigung durch verdünnte Salzsäure als leicht lösliches Chlorhydrat wieder in Lösung gebracht. Durch Zusatz einer *konz.* Ammoniaklösung oder durch Einleiten gasförmigen Ammoniaks wird die freie Base aus der Salzlösung ausgefällt, der Niederschlag auf Filter gebracht, gewaschen und bei 40—45^0 im Vakuum getrocknet. Um fast immer beigemischtes Chinin und Chinidin zu entfernen, wird die Rohbase so lange mit Äther extrahiert, bis eine Probe, in Chlorwasser gelöst, durch Ammoniakzusatz keine Grünfärbung mehr gibt. Die Anstellung dieser Reaktion (Thalleiochinreaktion) ist erforderlich, um sicher zu sein, daß sowohl Chinin als auch Chinidin entfernt sind (Cinchonidin ist in Äther nur äußerst schwer löslich). Verläuft die Thalleiochinreaktion negativ, d. h. tritt keine Grünfärbung mehr auf, so löst man die Base in verdünnter Salzsäure wieder auf und bringt sie abermals durch Ammoniak zur Abscheidung. Dieses Lösen in Salzsäure und Wiederausscheiden durch Ammoniak muß ev. mehrfach wiederholt werden. Schließlich wird das freie Cinchonidin durch Umkrystallisieren aus Weingeist in vollkommener Reinheit erhalten.

C. Chinidin (= Conchinin). Hat man aus den Sulfatmutterlaugen das Cinchonidin durch Kalium-natrium-tartrat farblos abgeschieden, so läßt sich aus dem Filtrat das Chinidin mit einer nicht zu *konz.* Jodkaliumlösung ausfällen. Sind die Alkaloidlaugen, was meist der Fall ist, stark gefärbt, so werden sie, bevor man zur Abscheidung des Chinidins schreitet, durch Behandeln mit Tierkohle entfärbt. Das ausgeschiedene jodwasserstoffsaure Chinidin setzt sich rasch zu Boden und kann leicht von der überstehenden Flüssigkeit getrennt werden. Nachdem man es durch Zentrifugieren von den letzten Resten der Mutterlauge befreit hat, wird es in verdünnter Essigsäure gelöst und aus dieser Lösung das freie Chinidin durch Ammoniak ausgefällt. Wenn erforderlich, wird die Essigsäurelösung nochmals mit Tierkohle entfärbt. Zur endgültigen Reinigung wird das Chinidin aus Sprit umkrystallisiert. Nach einem neueren Verfahren von DE VRIJ verwendet man zur Abscheidung des Chinidins nicht das teure Jodkalium, sondern man fällt das Alkaloid mit überschüssiger Weinsäure als schwer lösliches Chinidinbitartrat.

Nicht für jeden Betrieb lohnt sich die Isolierung des Chinidins, da die in manchen Fabriken verwendete Chinarinde so arm an diesem Alkaloid ist, daß man auf seine Gewinnung Verzicht leistet.

D. Cinchonin. Die Mutterlaugen von der Chinidindarstellung enthalten im wesentlichen nur noch Cinchonin. In geringen, zum Teil äußerst geringen Mengen sind noch mindestens zwölf andere Alkaloide in dem Chinarindenauszug gefunden worden. Ist das Cinchonin in beträchtlichen Mengen vorhanden, so kommt es bisweilen vor, daß sich ein Teil desselben bereits mit dem Chininsulfat abscheidet. Die Hauptmenge bleibt aber in den Sulfatlaugen gelöst und wird aus diesen durch Kalkmilch oder Natronlauge ausgefällt. Die braune harzige Fällung wird erschöpfend mit siedendem Alkohol ausgezogen. Da Cinchonin in diesem Lösungsmittel in der Kälte recht schwer löslich ist, so scheidet es sich beim Erkalten fast quantitativ wieder aus, während die übrigen noch vorhandenen Basen in Lösung bleiben. Es wird auf großen Nutschen oder durch Zentrifugen von den Krystallisationsmutterlaugen befreit und durch Aufschlemmen mit verdünnter Schwefelsäure wieder in das Sulfat übergeführt. Dieses wird unter Zusatz von Tierkohle wiederholt umkrystallisiert, dann wird das Cinchonin durch Alkali wieder abgeschieden und durch Umlösen aus Weingeist in reiner Form gewonnen.

Weitere Alkaloide werden im Großbetriebe bis jetzt aus der Chinarinde nicht isoliert. Sie sind alle in dem bei der Cinchoningewinnung zurückbleibenden alkoholischen Extrakt enthalten. Beim Abdestillieren des Lösungsmittels, das wieder zu neuen Extraktionen Verwendung findet, bleiben sie als dunkelbraun gefärbte, harzige Masse zurück, die durch häufiges Ausziehen mit siedendem Wasser zum Teil von den ihnen anhaftenden Farbstoffen befreit werden. Durch wiederholtes Lösen in verdünnter Salzsäure und Ausfällen mit Alkalien wird das Alkaloidgemisch noch weiter gereinigt und schließlich durch gelindes Erwärmen in irgend welchen Formen (Tafeln, Würfeln oder Stangen) geschmolzen. So kommt es unter dem Namen Chinoidin in den Handel. In diesem Gemisch von Chinabasen sind natürlich auch zahlreiche Umwandlungsprodukte des Chinins, Cinchonins u. s. w. enthalten, die als solche nicht in der Chinarinde vorkommen, sondern sich erst im Laufe der Fabrikation der beschriebenen Alkaloide gebildet haben. Praktische Verwendung findet das Chinoidin als wohlfeiles Fiebermittel.

3. Cocaalkaloide (s. auch diese).

Für die Gewinnung der Cocabasen kommen vor allem die Blätter eines in Südamerika einheimischen, strauchartigen Gewächses, Erythroxylon coca, in Betracht. Zwei Alkaloide sind es hauptsächlich, die technisch aus dieser Pflanze gewonnen werden: das Cocain und das Hygrin. Letzteres ist ein ziemlich dickflüssiges, meist etwas dunkel gefärbtes, nicotinartig riechendes Öl, das neben dem

eigentlichen Hygrin geringe Mengen mehrerer anderer Basen enthält. Außer den beiden obengenannten Alkaloiden haben auch das Cinnamyl-, das Isatropyl- und besonders das Tropacocain große Bedeutung erlangt. Die letztgenannte Base ist besonders reichlich in der Java-Coca enthalten; im Handel trifft man sie durchweg als Chlorhydrat an.

Das Cocain wird entweder aus Cocablättern oder aus dem aus Südamerika importierten Rohcocain hergestellt, wobei man als Nebenprodukt das Hygrin gewinnt. Der Cocaingehalt der Rohbase schwankt je nach ihrer Güte zwischen 75—90%. Die fabrikmäßige Darstellung des Rohcocains, wie sie an Ort und Stelle ausgeführt wird, verläuft in großen Zügen etwa folgendermaßen: Die Cocablätter werden zunächst an der Sonne oder durch gelindes Erwärmen getrocknet und möglichst fein pulverisiert. Das so vorbereitete und mit Sodalösung gleichmäßig durchtränkte Blattpulver kommt in kupferne Blasen und wird hier unter schwachem Anheizen durch Dampfschlangen mit einer Petroleumfraktion vom *Kp* 200—250° längere Zeit durchgerührt. Durch die Soda werden die Basen aus ihren Salzen abgeschieden und können so von dem Öle aufgenommen werden. Das Öl wird schließlich durch Druckluft von dem Blattpulver abgepreßt. Diesem Extraktionsprozeß werden die Blätter mehrfach unterworfen, bis alle vorhandenen Alkaloide herausgelöst sind, wobei man, nach dem Gegenstromverfahren arbeitend, auf die weniger Alkaloide enthaltenden 2., 3., u. s. w. Auszüge zwecks Anreicherung nochmals frische, einmal extrahierte u. s. w. Droge einwirken läßt, so daß man stets Lösungen mit denkbar höchstem Alkaloidgehalt der nachfolgenden Aufbereitungsweise unterwirft. Dem Mineralöl entzieht man die Basen dadurch wieder, daß man es mit verdünnten Säuren, zumeist mit Salzsäure, bis zur neutralen oder doch nur ganz schwach sauren Reaktion durchschüttelt. Das Chlorhydrat des Rohcocains scheidet sich dabei sehr bald als fast weißer, krystallinischer Körper ab und wird durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt. Dieses Chlorhydrat sowohl als auch die wässerige Flüssigkeit geben beim Behandeln mit Soda oder Ammoniak die freie Rohbase, wie sie gehandelt wird. Diese Rohbase enthält in der Hauptsache neben dem medizinisch verwendeten Benzoylmethylekgonin, also dem eigentlichen Cocain, noch Cinnamyl- sowie Isatropylmethylekgonin und Hygrin. Man kann es, ebenso wie die in Europa direkt aus den Blättern, ähnlich wie Hydrastin aus Rhizoma Hydrastis (s. d.), isolierten Basengemische aufbereiten, indem man es durch 1stündiges Kochen mit verdünnter Salzsäure am Rückflußkühler in Ekgonin überführt und dieses nach bekannten Methoden methyliert und benzoyliert, oder indem man es nach einem älteren, heute wohl kaum noch ausgeübten Verfahren durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in essigsaurer Lösung unter Eiskühlung vom Cinnamylcocain befreit und das Gemisch von Isatropylcocain und Cocain durch Ätherkrystallisation trennt, wobei auch das Hygrin als ätherunlöslich zurückbleibt.

Von den Salzen des Cocains ist das Cocainchlorhydrat das wichtigste. Es wird dargestellt durch Auflösen der reinen Base in geeigneten organischen Lösungsmitteln in bestimmter Konzentration und schnelle Zugabe der zur Neutralisation ausreichenden Menge Salzsäure vom *spez. Gew.* 1,19, worauf sofort die Krystallisation in den feinen Blättchen der handelsüblichen Form eintritt. Nach 12stündigem Stehen wird abgesogen, nachgewaschen und getrocknet. Hygrin kann nach obigem Verfahren aus den Rückständen der Basenaufbereitung durch Destillation mit gespanntem Wasserdampf oder durch Ausziehen mit Chloroform als ein Öl gewonnen werden, aus dem man durch fraktionierte Destillation eine unter etwa 20 *mm* Druck bei 92—94° siedende Flüssigkeit erhält, die als Hygrin in den Handel kommt.

4. Opiumalkaloide (s. auch diese).

Unter Opium versteht man bekanntlich den in geeigneter Weise gewonnenen eingetrockneten Milchsaft von Papaver somniferum L., der aus den Produktions-

ländern (Kleinasien, Persien, Ostindien und China) in Form von Broten oder Kuchen in den Handel gebracht wird. In diesem Produkt sind mindestens 20 verschiedene Alkaloide enthalten, die alle zu trennen natürlich nicht Aufgabe der Großbetriebe sein kann, zumal einzelne nur in äußerst geringen Mengen vorhanden sind. Trotzdem ist es für die Technik noch eine recht schwierige Aufgabe, die für sie wichtigen Basen aus dem Gemisch in einer rentablen Weise abzuscheiden. Hauptsächlich sind es die folgenden 6 Alkaloide, auf deren Gewinnung es ankommt: Morphin, Kodein, Narkotin, Papaverin, Thebain und Narcein. Neuerdings gewinnt man auch ein Salzgemisch der Gesamtalkaloide des Opiums, das mit Morphinchlorhydrat auf einen Gehalt von 48—50% Morphinchlorhydrat eingestellt ist, das das *D. A. 6* unter der Bezeichnung Opium concentratum — Opiumkonzentrat, aufgenommen hat und das auch unter geschützten Namen wie Pantopon, Domopon u. s. w. gehandelt wird. Für die Darstellung und Prüfung dieses Präparates gibt das *D. A. 6* ausführliche Vorschriften, auf die an dieser Stelle verwiesen sei.

Es ist im Laufe der Zeit eine recht stattliche Anzahl von Methoden zur Isolierung der obengenannten 6 Alkaloide in Vorschlag gebracht worden, aber die weitaus meisten kommen für den Großbetrieb aus dem einen oder anderen Grunde nicht in Betracht. Vielfach sind es auch nur Variationen der alten und bewährten Methode von ROBERTSON, GREGORY und ANDERSON. Das Prinzip, nach dem man bei dieser Methode zur Trennung der obengenannten Alkaloide verfährt, ist folgendes: Das Opium des Handels wird zunächst in recht dünne Scheiben oder kleine Stücke zerschnitten, welche mit warmem Wasser erschöpfend ausgezogen werden. Man erhält so eine Lösung der im Opium enthaltenen Alkaloidsalze neben reichlich in kolloidaler Lösung befindlichen Harzen und andern pflanzlichen Stoffen. Als Säuren, an welche die Opiumbasen gebunden sind, kommen vorzüglich Mekonsäure, Milchsäure und Schwefelsäure in Betracht. Es sind dies Säuren, deren Calciumsalze in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich (mekon- und milchsaures Ca) oder praktisch unlöslich ($CaSO_4$) sind. Aus diesem Grunde versetzt man das Opiumextrakt mit einer Chlorcalciumlösung und filtriert die sich abscheidenden Calciumsalze ab; dabei werden gleichzeitig auch nicht unbeträchtliche Mengen der die Weiterverarbeitung sehr störenden harzigen Produkte mit ausgefällt. In der Lösung, die man zu einem dünnen Sirup eindampft, sind die Chlorhydrate der Opiumalkaloide enthalten.

Die in Wasser am schwersten löslichen chlorwasserstoffsauren Salze scheiden sich, wenn man die Lösung der Krystallisation überläßt, nach kurzem Stehen aus. Es sind dies die Chlorhydrate von Morphin und Kodein, die leicht durch Filtrieren oder Zentrifugieren von den Mutterlaugen befreit werden können. Infolge der sehr stark basischen Natur des Kodeins gestaltet sich die Trennung von Morphin und Kodein verhältnismäßig einfach; man löst die Chlorhydrate in Wasser auf und setzt Ammoniak zu: nur Morphin fällt aus, während das Kodein sich erst durch Alkalilaugen zur Abscheidung bringen läßt. Nach einem neueren Verfahren von PLUGGE benutzt man zur Trennung der beiden Alkaloide das schwer lösliche rhodanwasserstoffsaure Salz des Kodeins.

Die von Morphin- und Kodeinchlorhydrat befreiten Mutterlaugen enthalten im wesentlichen noch die Chlorhydrate von Narkotin, Thebain, Papaverin und Narcein (ein nicht unbeträchtlicher Teil des Narkotins findet sich auch noch in den Opiumrükständen). Zur Trennung dieser Körper wird die Lauge mit Wasser verdünnt, und die sich dabei abscheidenden Harze werden durch Filtration entfernt. Durch reichlichen Ammoniakzusatz können Narkotin, Thebain und der größte Teil des Papaverins niedergeschlagen werden, wohingegen Narcein und der Rest des Papaverins durch dieses Agens nicht zur Abscheidung gebracht werden können.

A. Trennung von Narkotin, Thebain und Papaverin. Das Gemisch dieser 3 Alkaloide wird, nachdem es mit Ammoniak abgeschieden, auf Filtern

gesammelt, mit starker Kalilauge verrührt und dann mit Wasser versetzt. Narkotin bleibt ungelöst, während Thebain und Papaverin in Lösung gehen. Die beiden letzteren Basen werden dadurch voneinander getrennt, daß man ihre Lösung mit Essigsäure bis zur neutralen Reaktion versetzt und darauf das Papaverin durch basisches Bleiacetat ausfällt, während man in der Mutterlauge, die zuvor durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure entbleit wird, das Thebain durch Ammoniak abscheidet.

B. Trennung von Narcein und Papaverin (Mekonin). Diese durch Ammoniak nicht ausfällbaren Pflanzenbasen sind im Filtrat der unter *A* genannten Körper enthalten. Bei der Aufarbeitung der Filtrate kommt es hauptsächlich auf die Gewinnung des Narceins an. Zu diesem Zwecke behandelt man die Lösung zunächst mit Bleiacetat, filtriert, entbleit das Filtrat und versetzt nach abermaliger Filtration mit einem Überschuß von Ammoniak. Dann wird die Flüssigkeit, ohne sie jedoch beträchtlich zu erwärmen, bis zur Bildung einer Oberflächenhaut eingeengt. Überläßt man sie nun der Krystallisation, so scheidet sich das am reichlichsten vorhandene Alkaloid, das Narcein, ziemlich vollständig ab, wohingegen die andern Basen in Lösung bleiben. Um auch diese noch zu gewinnen, engt man die Mutterlauge noch weiter ein und extrahiert sie dann mit Äther. Schüttelt man die ätherische Lösung mit Wasser, das mit verdünnter Salzsäure angesäuert ist, aus, so wird von der verdünnten Säure nur das Papaverin (nicht aber Mekonin) aufgenommen. Die nach dieser Methode gewonnenen Rohalkaloide bedürfen natürlich noch der weiteren Reinigung, da sie alle mehr oder weniger des einen oder andern Alkaloids beigemengt enthalten. Diese weitere Reinigung wird durch wiederholtes Umkrystallisieren aus geeigneten Lösungsmitteln oder aber dadurch bewirkt, daß man von den betreffenden Basen besonders leicht zu reinigende Salze oder sonstige charakteristische Derivate, aus denen sich die Alkaloide leicht wieder regenerieren lassen, darstellt.

Von den Salzen der Opiumalkaloide sind die des Morphins am wichtigsten. Erwähnt seien das Morphinacetat, Morphinchlorhydrat, Morphinsulfat sowie das weinsaure Morphin. Zu ihrer Darstellung löst man in der betreffenden verdünnten Säure die berechnete Menge Morphin auf, ev. unter schwachem Erwärmen, und überläßt dann die Lösung der Krystallisation oder dampft sie bis zur beginnenden Salzabscheidung ein. Besondere Schwierigkeit bereitet die Gewinnung des reinen Acetats, da es große Neigung zur Bildung übersättigter Lösungen hat und leicht Essigsäure abspaltet, so daß man Gemische von Morphin, Morphinacetat und sogar basischem Morphinacetat erhält. Infolgedessen muß man sich bei seiner Darstellung genau an besondere Vorschriften und Rezepte halten. Nach einem derselben fügt man zu einer heißen Lösung von 10 Tl. Morphin in 30 Tl. Wasser 7 Tl. einer 30%igen Essigsäure, filtriert die Lösung und dunstet sie bei 60^0 auf etwa 20 Tl. ab. Nach längerem Stehen und beim Animpfen mit einem Morphinacetatkrystall erhält man hinreichend reines essigsaures Morphin.

5. Solanumbasen (s. auch diese).

Zu den Solanumbasen rechnet man etwa 10 Alkaloide, die in den zu der Familie der Solanaceen gehörigen Pflanzen vorkommen, von denen das Atropin, Hyoscyamin, Scopolamin und das Nicotin die wichtigsten sind. Ferner gehören hierher das Pseudohyoscyamin, Belladonnin, Apoatropin, Solanin und einige andere mehr. Die technische Gewinnung des Atropins, Hyoscyamins, Scopolamins und Nicotins soll im folgenden erörtert werden.

A. Atropin. Dieses Alkaloid findet sich in den Pflanzen als solches höchstwahrscheinlich nur äußerst spärlich, vielmehr bildet es sich erst aus einer reichlicher vorkommenden, aber unter den Bedingungen, unter denen die Alkaloide aus den Pflanzen gewonnen werden, äußerst unbeständigen Base, dem Hyoscyamin. Dargestellt wird Atropin aus Atropa belladonna (Tollkirsche), aus Hyoscyamus

muticus sowie aus den reifen Samen von Datura stramonium (Stechapfel, Daturin) und Hyoscyamus niger. Die Gewinnung des Atropins aus den Pflanzen bzw. Pflanzenteilen gestaltet sich verhältnismäßig einfach, wenigstens was die Trennung von den Begleitalkaloiden anbelangt. Einige Schwierigkeiten liegen nur in der Befreiung des Alkaloidgemisches von den beigemengten Harzen, Eiweißstoffen, Fetten u. s. w. Hauptsächlich sind es 2 Verfahren, nach denen man das Atropin gewinnt, ein älteres von RABOURDIN und ein neueres, das im wesentlichen von PESCI, GERRARD und PROCTER ausgebildet wurde.

Nach RABOURDIN scheidet man das Atropin aus der frischen Atropa-belladonna-Pflanze in folgender Weise ab: die frisch blühenden Pflanzen (zu dieser Zeit ist ihr Alkaloidgehalt am größten) werden gesammelt, in Mühlen zerquetscht und der Saft durch Pressen oder Zentrifugen abgeschieden. In ihm sind die gesamten Alkaloide enthalten. Der Preßsaft wird zunächst auf etwa 80° erwärmt, wodurch das in ihm enthaltene Eiweiß zur Koagulation und damit in eine Form gebracht wird, in der man es leicht durch Filtration entfernen kann. Nun werden dem Safte die Alkaloide durch Ausschütteln mit Alkali und Chloroform entzogen; durch das Alkali werden die Pflanzenbasen in Freiheit gesetzt und dann vom Chloroform aufgenommen. Das Extraktionsmittel nimmt dabei gleichzeitig organische Farbstoffe, Fette, Harze u. s. w. mit auf, die ihm nach Möglichkeit durch Ausschütteln mit Wasser wieder genommen werden. Nun destilliert man das Chloroform in Dampfbädern ab und entzieht dem Rückstand, der meist eine grüngefärbte, harzige Masse bildet, die Alkaloide durch stark verdünnte Schwefelsäure. Die saure Lösung, die die Pflanzenbasen als Sulfate enthält, muß, wenn die vorhergegangenen Operationen mit der erforderlichen Sorgfalt ausgeführt worden sind, farblos oder doch nur sehr schwach gefärbt sein. Die Alkaloide, es handelt sich im wesentlichen nur um Atropin, werden durch eine *konz.* Pottaschelösung wieder abgeschieden, durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt und dann in Weingeist gelöst. Beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels krystallisiert das Atropin aus, während die Begleitalkaloide in der Mutterlauge gelöst bleiben.

Als Beispiel für die Ausführung des neueren Verfahrens soll die Atropingewinnung aus Daturin oder aus den getrockneten Wurzeln von Atropa belladonna erwähnt werden. Das fein gepulverte Pflanzenmaterial wird in bekannter Weise mit Sodalösung gemischt und mit Äther oder einem andern geeigneten Lösungsmittel erschöpfend ausgezogen. Die gesammelten Auszüge werden auf etwa $^1/_5-^1/_{10}$ des Drogengewichtes, je nach Fett- und Harzgehalt, eindestilliert und dann mit verdünnter Salzsäure durch Schütteln oder Rühren vollständig von den Alkaloiden befreit. Die gesammelten salzsauren Lösungen werden durch Sodalösung gefällt, das ausgeschiedene Basengemisch abgesogen, nachgewaschen, durch ein grobes Sieb gepreßt und in dünner Schicht bei etwa 40—50° getrocknet. Das fein zerriebene Material wird dann in Äther geschüttelt, die ätherische Lösung vom zurückbleibenden Schlamm abgehoben, wenn nötig mit Tierkohle entfärbt, filtriert und eingeengt. Das auskrystallisierende Gemisch von Atropin und Hyoscyamin (die Begleitalkaloide, z. B. Scopolamin, Apoatropin bleiben in der Mutterlauge und können hieraus nach entsprechenden Verfahren getrennt gewonnen werden) wird in bekannter Weise durch Erhitzen über den Schmelzpunkt oder mit Natriumhydroxyd vollständig in Atropin verwandelt und aus Aceton umkrystallisiert. Die Reinigung kann auch in der für Hydrastin gegebenen Weise (Ausfällen des essigsauren Salzes und Einschütteln in Äther) vorteilhaft vollzogen werden.

Außer dem freien Atropin haben auch mehrere seiner Salze große Bedeutung, so vor allem das Sulfat und das Valerianat, die infolgedessen auch technisch gewonnen werden. Zur Darstellung des ersteren neutralisiert man eine Lösung von 1 Tl. Schwefelsäure in 10 Tl. absolutem Alkohol genau mit möglichst reinem Atropin. Die Abscheidung des gebildeten Sulfats wird durch Äther bewirkt, u. zw. verfährt

man hierbei, um das Atropinsulfat gleich in genügend reinem Zustande zu erhalten, in der Weise, daß man die mit der freien Base neutralisierte alkoholische Schwefelsäure mit Äther überschichtet. Sowie der Äther in die alkoholische Lösung hineindiffundiert, scheidet sich das Atropinsulfat krystallinisch aus. Das Atropinvalerianat wird auf ganz analoge Weise hergestellt, nur bedarf es längerer Zeit, und man muß auf 0° abkühlen, ehe das Salz zur Krystallisation kommt.

B. Hyoscyamin wird aus dem Bilsenkraut in ähnlicher Weise gewonnen wie Atropin aus der Belladonnawurzel. Bei seiner Darstellung muß man jedoch jegliches Erwärmen vermeiden, sobald man das Alkaloid durch Alkalien in Freiheit gesetzt hat, da es unter diesen Bedingungen sehr leicht in Atropin übergeht. Auch muß die Mutterlauge, nachdem man die Base abgeschieden hat, mehrfach mit Chloroform oder Äther ausgeschüttelt werden, um keine zu großen Verluste zu erleiden.

C. Aus den Mutterlaugen der Hyoscyamindarstellung gewinnt man das Scopolamin. Zu diesem Zwecke sättigt man die Laugen mit Brom- bzw. Jodwasserstoffsäure, setzt Alkohol hinzu und läßt längere Zeit stehen. Bald beginnt die Ausscheidung von brom- bzw. jodwasserstoffsaurem Scopolamin. Man reinigt die Krystalle, nachdem man sie abfiltriert hat, durch Umlösen aus wenig verdünntem Alkohol. Besonders das Scopolaminbromhydrat zeichnet sich durch große Krystallisationsfähigkeit aus. Um aus dem Bromhydrat die freie Base zu gewinnen, zersetzt man seine wässerige Lösung mit Pottasche und extrahiert das Alkaloid mit Chloroform. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt ein zäher Sirup, den man in Äther wieder löst. Beim langsamen Abdunsten des letzteren erhält man das Scopolamin in gut ausgebildeten Krystallen.

D. Nicotin findet sich, an Apfelsäure gebunden, in mehr oder weniger beträchtlichen Mengen in allen Tabakpflanzen. Von den verschiedenen Methoden zu seiner Darstellung eignet sich für den Großbetrieb besonders die von LAIBLIN empfohlene. Die zerkleinerten Tabakblätter werden mit Wasser übergossen und etwa einen Tag lang stehengelassen. Die genügend aufgeweichte Masse wird dann kurze Zeit auf etwa 170° erwärmt. Nach dem Erkalten preßt man die Flüssigkeit von dem Pflanzenmaterial ab und behandelt letzteres noch mehrmals in derselben Weise mit Wasser. Die vereinigten klebrigen Extrakte werden auf $^1/_3$ ihres Volumens eingedampft, in Destillierblasen gefüllt und mit einer reichlichen Menge Kalkmilch versetzt. Unterwirft man die alkalische Flüssigkeit der Destillation mit gespanntem Wasserdampf, so destilliert Nicotin über. Die Destillation wird unterbrochen, sobald eine Probe des Destillats den charakteristischen Nicotingeruch nicht mehr aufweist. Nun wird das Destillat mit Oxalsäure schwach angesäuert und bis zur beginnenden Krystallisation auf Dampfbädern eingeengt. Beim Erkalten scheidet sich neben anorganischen Salzen oxalsaures Nicotin aus. Die Krystallkrusten werden von der Mutterlauge befreit und dann mit so viel *konz.* Alkalilauge versetzt, wie der Menge der vorher verwendeten Oxalsäure entspricht. Durch das Alkali wird das Nicotin in Freiheit gesetzt und scheidet sich als auf der Flüssigkeit schwimmendes Öl ab. Es wird abgehoben, und die noch in der wässerigen Flüssigkeit gelöst gebliebenen Anteile werden durch Ausschütteln mit Äther gewonnen. Nach dem Verdampfen des Äthers wird die zurückbleibende Base mit der Hauptmenge vereinigt und durch wiederholte Destillation im Wasserstoffstrom gereinigt. Als reines Nicotin gilt die bei 240—242° übergehende Fraktion.

6. Strychnosalkaloide (s. auch diese).

Neben den Curarealkaloiden sind es vor allem 2 Pflanzenbasen, die zu dieser Gruppe gehören: das Strychnin und das dieses fast immer begleitende Brucin. Am reichlichsten sind diese beiden letzteren Basen in Strychnos nux vomica (Brechnuß oder Krähenaugen) und in den Samen von Strychnos Ignatii (Ignatiusbohnen) enthalten. Diese beiden letzteren Pflanzen sind es auch vor allem,

aus denen technisch sowohl das Strychnin als auch das Brucin gewonnen wird; vielleicht kommen noch einige ostindische und afrikanische Strychnosarten in Betracht.

Um Strychnin und Brucin aus den Brechnüssen zu gewinnen, werden diese zunächst aufgeweicht, indem man sie mit siedendem Wasser behandelt. Dann werden sie durch Walzwerke zerquetscht. Die erhaltene breiige Masse kocht man mehrfach mit wässerigem Weingeist aus. Aus dem gewonnenen Extrakt wird, nachdem man es durch Filtrieren geklärt hat, der größte Teil des Alkohols durch Destillation wieder entfernt. Durch Zusatz einer Bleizuckerlösung erreicht man, daß ein großer Teil der von dem Alkohol mitextrahierten Verunreinigungen ausgefällt und abfiltriert werden kann. Das Filtrat wird durch Schwefelwasserstoff wieder entbleit und dann stark eingeengt. Nunmehr können Strychnin und Brucin durch Laugen, Kalkmilch oder Magnesia ausgefällt werden. Das Basengemisch – dessen völlige Abscheidung erst nach mehrtägigem Stehen erfolgt und durch zeitweises Rühren beschleunigt werden muß – wird in Beuteln gesammelt oder durch Zentrifugieren von der Mutterlauge befreit. Durch Kochen mit viel Alkohol werden die Alkaloide wieder in Lösung gebracht; die Lösung wird von den sich nicht auflösenden Verunreinigungen getrennt und dann das Lösungsmittel zum größten Teile wieder abdestilliert. Das besonders in kaltem Alkohol recht schwer lösliche Strychnin scheidet sich beim Erkalten krystallinisch aus und wird durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Sprit unter Zusatz von Tierkohle in völliger Reinheit erhalten.

Zur Brucingewinnung dienen die genannten Strychninmutterlaugen, die man alle vereinigt und durch Destillation vom größten Teil des Alkohols befreit. Durch Neutralisation mit Oxalsäure fällt man die Oxalate der noch vorhandenen Basen aus, sammelt und trocknet sie. Da das Oxalat des Brucins in kaltem hochprozentigen Alkohol nur äußerst schwer löslich ist, so erschöpft man die Oxalsäurefällung in der Kälte mit starkem Weingeist. Das ungelöst bleibende oxalsaure Brucin wird dann in siedendem Wasser gelöst und die Base durch Alkalizusatz – man verwendet auch vielfach gebrannte Magnesia – zur Abscheidung gebracht. Man filtriert den Niederschlag ab und krystallisiert das Brucin aus verdünntem Alkohol um.

Literatur: SCHWYZER, Alkaloide. Berlin 1927. *Vogtherr (Siedler).*

Statistik.

a) Deutschland.

	380 *a.* Chinin, Chininsalze und -verbindungen				380 *b.* Andere Alkaloide, Alkaloidsalze und -verbindungen			
	dz		1000 RM.		*dz*		1000 RM.	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
1922	18,53	588,5	—	—	132,92	723,9	—	—
1923	1	951	12	7547	88,85	712,5	551	10272
1924	32	774	232	6144	474,08	736	7163	10709
1925	13	977	95	8284	413,94	779	3073	14343
1926	99,79	919,6	378	6616	312,08	853	808	14755

Für die deutsche Ein- und Ausfuhr des Jahres 1922 sind Wertangaben nicht gemacht worden, da die für diese Zeit in Betracht kommenden Papiermarkwerte zu Vergleichszwecken unverwendbar sind.

b) England.

	Cocaine and cocaine Salts				Morphia and Morphia Salts				Quinine and Quinine Salts			
	1000 Ozs.		£		1000 Ozs.		£		1000 Ozs.		£	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
1921 . .	6,6	6,4	3840	4590	0,9	80,9	832	54813	957,5	1013,9	195192	201812
1922 . .	7,8	2,5	3097	2265	0,2	137,5	1106	63276	865,6	1804,3	106318	253012
1923 . .	11,4	1,7	5909	1751	4,8	86,9	1891	42003	1321,6	1690,4	137101	208317
1924 . .	13,7	1,9	8512	1735	107,4	58,9	30927	50932	1579,4	1927,2	163144	230496
1925 . .	14,9	0,9	11914	1483	16,0	56,2	5022	45597	1504,1	1910,8	150313	244849
1926 . .	—	—	—	—	—	—	—	—	1488,0	1848,6	127435	200384

	1922		1923		1924		1925		1926	
	Menge	$	Menge	$	Menge	$	Menge	$	Menge	$
Einfuhr:										
Morphine sulphate	1 300 Ozs.	2 394	–	–	–	–	–	–	–	–
All other alkaloids of opium and salts and esters there of	585 „	1 257	839 Ozs.	2 781	64 000 Ozs.	30 356	–	–	–	–
Quinine and other alkaloids and salts of alkaloids derived from cinchona bark:										
Quinia, sulphate of	1 022 914 „	489 265	–	–	–	–	–	–	–	–
Quinine sulphate	869 318 „	423 240	2 992 828 „	1 493 158	1 210 086 „	557 714	1 558 822 Ozs.	669 943	1 584 171 Ozs.	655 437
Crude quinine	128 000 „	68 509	455 081 „	229 812	329 392 „	157 721	336 036 „	171 790		
Quinine alkaloid	10 300 „	4 924	102 000 „	51 426	117 700 „	81 903	117 688 „	53 960		
Other salts and derivatives of quinine	155 438 „	24 486	354 043 „	153 067	347 570 „	169 008	219 275 „	99 120		
Cinchonidia	95 740 „	58 817	–	–	–	–	–	–		
Cinchonidine and its salts	104 504 „	48 289	125 682 „	35 868	585 648 „	226 315	279 852 „	110 821	1 344 759 „	426 375
Cinchonine and its salts	25 300 „	9 661	91 096 „	40 797	36 844 „	13 331	30 996 „	10 472		
Quinidine and its salts	186 000 „	17 561	234 327 „	40 045	408 404 „	17 389	127 240 „	39 804		
Other alkaloids and salts of alkaloids derived from cinchona bark	1 092 327 „	378 365	694 636 „	127 815	216 027 „	100 332	280 557 „	139 284		
Caffeine and salts of caffeine:										
Caffeine	5 166 lbs.	14 242	2 450 lbs.	2 412	501 lbs.	1 173	402 lb.	761	–	–
Salts and derivatives of caffeine other than coal tar	60 „	1 356	591 „	994	6 „	5	361 „	827	–	–
Cocaine, ecgonine, and salts of cocaine	515 Ozs.	11 514	100 Ozs.	238	–	–	–	–	–	–
Cocaine hydrochlorid	2 403 „	6 730	–	–	–	–	–	–	–	–
Other salts and derivatives of cocaine	100 „	328	–	–	–	–	–	–	–	–
Strychnia, or strychnine, and its combinations with acids not subject to duty	104 592 „	105 752	40 496 „	33 976	33 414 Ozs.	21 281	95 924 Ozs.	41 807	–	–
Other salts and derivatives of Strychnine	39 087 „	30 827	77 749 „	59 619	65 714 „	35 142	70 985 „	31 537	–	–
All other alkaloids and salts and derivatives of, n.e.s.	9 734 lbs.	5 151	166 725 lb.	16 004	13 755 lb.	4 694	5 359 lb.	6 483	–	94 411
Ausfuhr:										
Quinine sulphate and other salts of cinchona	355 181 Ozs.	219 534	392 328 Ozs.	166 736	321 490 „	168 103	688 024 Ozs.	237 331	280 627 „	144 175

c) Vereinigte Staaten von Amerika.

Das nebenstehende Schema der amerikanischen Statistik ist in den letzten Jahren wiederholt geändert worden. Die in der Aufstellung nicht genannten Alkaloide sind, soweit eine Sammelgruppe für Alkaloide nicht angegeben ist, in der Sammelposition „Arzneimittel" enthalten. Infolgedessen ist die amerikanische Statistik hinsichtlich der Ausfuhr von Alkaloiden als unvollständig anzusehen.

d) Niederlande.

Die Berücksichtigung des Außenhandels der Niederlande ist wegen der umfangreichen niederländischen Chininproduktion wesentlich.

	516. 1. zwavelzure kinine en andere zouten der kina-alcaloiden				518. 3. cocaine			
	t		1000 Gld.		*t*		1000 Gld.	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
1922	69	271	1527	5992	1	2	33	83
1923	113	501	2199	8686	—	—	28	3
1924	183	390	3487	7534	1	—	16	3
1925	178	636	3473	7927	—	—	—	37
1926 . .	87	420	1539	6481	—	1	18	73

Die nicht besonders genannten Alkaloide werden in der niederländischen Statistik mit andern Arzneimitteln zusammen geführt.

e) Frankreich.

Die französische Außenhandelsstatistik hat eine sehr eingehende Unterteilung für die einzelnen Alkaloide vorgenommen. Wir geben die nachstehenden Zahlen nur mengenmäßig in *kg* wieder, da die Wertangaben der französischen Außenhandelsstatistik infolge der starken Schwankungen des französischen Frankkurses zu Vergleichszwecken ungeeignet sind.

Die nicht besonders genannten Alkaloide werden von der französischen Statistik in einer Sammelposition „Chemische Erzeugnisse, anderweit nicht genannt" geführt und sind infolgedessen in ihrer Gesamtheit nicht erfaßbar.

		1921		1922		1923		1924		1925		1926	
		Einf.	Ausf.	Einf.	Ausf.	Einf.	Ausf.	Einf.	Ausf.	Einf.	Ausf.	Einf.	Ausf.
0343	Aconitine et ses sels	9	316	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—
0345	Arécoline „ „ „	7	—	3	—	3	—	—	—	1	15	—	—
0346	Atropine „ „ „	7	13	12	—	7	—	18	170	6	—	5	60
0347	Caféine „ „ „ *dz.*	9	51	8	26	3	19	13	5	6	43	—	37
0348	Cinchonidine et cinchonine *dz.*	—	—	—	8	—	4	—	9	—	7	—	9
0349	Cocaine, brute . .	881	—	1012	—	276	—	826	—	738	—	1302	—
0350	Cocaine, pure et ses sels	80	738	226	216	186	176	229	23	61	194	93	399
0351	Codéine et ses sels	1599	29	2773	73	2433	28	2562	—	2799	—	2155	66
0353	Digitaline	11	—	14	3	1	—	2	2	—	—	5	2
0354	Emétine et ses sels	43	100	34	—	56	363	48	57	141	360	27	20
0355	Esérine „ „ „	5	—	—	—	—	—	1	30		120	—	—
0358	Morphine „ „ „	1215	472	1815	1493	1017	4033	829	11640	655	887	5336	2173
0359	Acétylmorphine, étylmorphine et leurs sels . . .	238	387	375	136	320	344	317	652	351	53	1058	366
0360	Nicotine . . *dz.*	23	175	—	91	4	3	180	28	289	6	345	10
0362	Papaine . . . *dz.*	—	4	—	—	—	1	—	3	—	3	—	—
0364	Pilocarpine et ses sels	52	—	22	492	45	199	16	140	71	90	16	—
0367	Quinine et ses sels *dz.*	6	180	9	248	5	340	6	510	7	389	18	373
0368	Santonine	84	1390	42	—	104	1	67	—	16	192	33	—
0369	Spartéine et ses sels	31	149	—	94	—	36	—	127	—	102	—	55
0370	Strychnine et ses sels	848	80	850	18	1310	129	1617	366	1005	40	872	—
0371	Théobromine et ses sels . . . . *dz.*	4	32	6	11	1	20	17	38	8	4	2	20
0372	Vératrine	84	40	42	—	38	—	48	—	85	—	66	—

f) Schweiz.

Die schweizerische Alkaloidfabrikation ist ebenfalls sehr beachtenswert. Die nachstehenden Zahlen umfassen sämtliche Pflanzenalkaloide.

	Einfuhr		Ausfuhr	
	971. Pflanzenalkaloide		971. Pflanzenalkaloide	
	dz	1000 Fr.	*dz*	1000 Fr.
1921	131	3307,7	470	6971,5
1922	186	4614,1	380	5188,3
1923	204	3259,0	473	6734,0
1924	117	2733,0	484	7170,0
1925	114	3069,4	565	8956,6
1926	124	3619,0	765	15213,1

Schaub.

Alkohole nennt man die organischen Verbindungen, welche sich von Kohlenwasserstoffen durch Ersatz eines Wasserstoffatoms durch die Gruppe $-OH$ ableiten. Befinden sich außer dieser noch mindestens zwei freie Wasserstoffatome am selben Kohlenstoff, so heißt der Alkohol primär, bei Gegenwart von nur einem Wasserstoffatom sekundär und, wenn überhaupt kein freier Wasserstoff mehr an demselben Kohlenstoffatom haftet, tertiär:

$R-CH_2 \cdot OH$ primäre, $\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R_1}{>}CH \cdot OH$ sekundäre, $\begin{matrix} R \\ R_1 \\ R_2 \end{matrix}{>}C \cdot OH$ tertiäre Alkohole.

Es existieren auch mehrwertige Alkohole, d. h. solche, die die OH-Gruppe 2mal oder öfter im Molekül enthalten. Bedingung ist dabei, daß auf jedes Kohlenstoffatom nur eine OH-Gruppe kommt. Zu den mehrwertigen Alkoholen gehört von technisch wichtigen Verbindungen vor allem das Glycerin; sodann leiten sich die Zuckerarten von ihnen ab. Von den einwertigen Alkoholen sind besonders die von der 1. bis zur 5. Kohlenstoffreihe wichtig; sie entstehen, vom Methylalkohol abgesehen, bei Gärungsprozessen, werden aber teilweise in neuerer Zeit auch synthetisch hergestellt und finden eine große technische Anwendung.

Die Nomenklatur der Alkohole wird meist von dem zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffradikal abgeleitet, z. B. $C_2H_5 \cdot OH$ Äthylalkohol; nach der Genfer Nomenklatur hat man zur Kennzeichnung von Alkoholen die Endung -ol an den Namen des Kohlenwasserstoffs anzuhängen; demnach ist Äthanol für das eben angeführte Beispiel zu sagen; eine 3. Nomenklatur geht auf den Methylalkohol zurück, der auch Carbinol genannt wird, eine Benennung, von der sich die aller andern Alkohole ableiten läßt, z. B. $(CH_3)_3C \cdot OH$ Trimethylcarbinol.

Von allgemeinen rein chemischen Bildungs- und Darstellungsweisen der Alkohole seien die folgenden genannt: Erwärmen von Halogenverbindungen mit Wasser auf 100^0; Verseifen von Estern durch Kochen mit Alkalien oder Säuren; aus primären Aminen durch salpetrige Säure; aus Aldehyden, Ketonen oder Säurederivaten mittels magnesiumorganischer Verbindungen oder durch Reduktion.

Durch Oxydation gehen die Alkohole in Aldehyde, Ketone oder Säuren über; mit Säuren vereinigen sie sich unter Bildung von Estern. Die Alkohole dienen teils als Lösungsmittel, teils zur Darstellung von Äthern und Estern, sie spielen ferner im Branntweingewerbe und in der Parfümerie eine wichtige Rolle. Siehe die Stichworte: Gärung, Holzdestillation, Riechstoffe, ferner: Amylalkohol, Äthylalkohol, Butylalkohole, Glycerin, Methylalkohol, Propylalkohole. *G. Cohn (F. Sachs †).*

Alkoholfreie Blütenöle, s. Riechstoffe.

Alkoholfreie Getränke sind Erzeugnisse verschiedener Art, die Wein, Bier und Branntwein ersetzen und zu dauerndem Genuß einladen sollen. In allen Zeiten sind, soweit die Geschichtsforschung zurückreicht, alkoholhaltige und alkoholfreie Getränke verwendet worden; indessen hat sich der Gebrauch von flüssigen Genuß-

mitteln, bei denen der Schwerpunkt auf dem Freisein von Alkohol liegt, erst in neuerer Zeit mehr und mehr eingebürgert, nachdem die Erkenntnis von der Gesundheitsschädlichkeit des Alkoholmißbrauches in weiten Kreisen der Bevölkerung der Kulturländer Platz gegriffen hat. Wenn man den Durchschnittsgehalt des Bieres an reinem Alkohol zu 4%, des Weines zu 10%, des Branntweins zu 30% annimmt, so werden nach BEYTHIEN in Deutschland jährlich ungefähr 460, in Frankreich 600, in Rußland 800 Million. *l* absoluten Alkohols genossen. Im Jahre 1920 kamen auf den Einwohner in England 2,2 *l*, in der Schweiz 7,5 *l* Spirituosen. Betrachtet man es als eine Aufgabe der „alkoholfreien Industrie", diese Alkoholmengen auch nur zum Teil durch alkoholfreie Genußmittel zu verdrängen, so ist hieraus die große volkswirtschaftliche und volkswohlfahrtliche Bedeutung der genannten Erzeugnisse ersichtlich.

Streng genommen sollte man als alkoholfreie Getränke nur diejenigen bezeichnen, die wegen ihres natürlichen Zuckergehaltes im Laufe der Zeit einer Gärung unterliegen würden, bei denen man aber diese Gärung entweder verhindert oder, falls sie vergoren sind, den bereits gebildeten Alkohol wieder entfernt hat. Im Sinne der Mäßigkeitsbestrebungen jedoch pflegt man unter derselben Bezeichnung auch künstliches und natürliches Wasser, oft sogar Milch und allerlei Zubereitungen, die zum Löschen des Durstes dienen, wie Tee und Kaffee, zusammenzufassen. Diese Getränke sollen hier aber nicht zur Besprechung kommen.

Zum Ersatz der alkoholischen Getränke dienen natürliche und künstliche Mineralwässer (s. Mineralwässer), ferner Fruchtsaftlimonaden, alkoholfreie Trauben- und Obstmoste, die auch wohl „alkoholfreie Weine" genannt werden, dann alkoholfreies Bier, brausende Milchgetränke und die sog. „Brauselimonaden".

Die ***Fruchtsäfte*** sind wegen ihres Gehalts an Fruchtsäuren, aromatischen Substanzen und Zucker geeignet, die alkoholhaltigen Genußmittel hinsichtlich des Geschmacks und Geruchs aufs beste zu ersetzen. Sie enthalten nach den neuesten Forschungen Vitamine, vor allem „antiskorbutische", ferner verdauungsanregende, natürliche Enzyme, physiologisch wichtige Salze und sind aus allen diesen Gründen als Gesundheitsgetränke von großer Bedeutung. Die Darstellung der Fruchtsäfte geschieht entweder durch Gärung und nachheriges Verkochen des ausgegorenen Saftes mit Zucker oder durch Zuckern des ungegorenen Saftes. Bei der Gärung kann man ebenfalls auf verschiedene Weise verfahren, nämlich, indem man entweder die zerkleinerten Früchte oder den frisch ausgepreßten Saft vergären läßt. In diesem Falle empfiehlt sich der Zusatz gewisser Reinhefen. Ein Zusatz von Zucker vor der Gärung vermehrt den Gärungsalkohol und damit die Abscheidung der trübenden Substanzen, der sog. Pektinstoffe. Der vergorene Saft besitzt in jedem Falle einen gewissen Alkoholgehalt, der auch durch Kochen nicht ganz zu entfernen ist. So enthält Himbeersaft 1—3% Alkohol, Citronensaft 0,5—2%. Da die Haltbarkeit der Fruchtsäfte nur begrenzt ist, wurde früher der gegorene, ungezuckerte Saft, der sog. *„succus"*, mit ungefähr 10% Alkohol versetzt und auf diese Weise haltbar gemacht. Beim Verkochen solchen Saftes mit Zucker gewinnt man einen noch bis 4% Alkohol enthaltenden Saft, der mithin auch beim Verdünnen mit Wasser ein alkoholfreies Getränk nicht ergibt. Jetzt verwendet man 0,15—0,25% Ameisensäure oder bis 0,15% Benzoesäure, was vom Reichsgesundheitsamt als zulässig erklärt wurde.

Zur Herstellung kohlensäurehaltiger Getränke auf Flaschen sind die natürlichen Fruchtsäfte wegen früher oder später eintretender Trübungen durch ausfallende Schleim- und Eiweißstoffe, sowie wegen ihrer unzulänglichen natürlichen Farbe nicht geeignet, weshalb die Fabrikanten zu diesem Zwecke auf künstliche Säfte angewiesen sind, wenn sie nicht in der Lage sind, ihre Vorräte nach dem Bedarf derartig zu regeln, daß die Limonaden nicht älter als einige Tage in den Verkehr kommen

Um die Einführung der ***alkoholfreien Moste*** hat sich besonders H. MÜLLER-THURGAU an der deutsch-schweizerischen Versuchsstation für Obst-, Wein- und Gartenbau in Wädenswyl verdient gemacht. Die Herstellung beruht auf vollkommener Entkeimung der unvergorenen Preßsäfte und nachheriger sorgsamer Behandlung der Getränke. Die Säfte werden, wie sie von der Kelter kommen, nach Ausgleich des Zucker- und Säuregehaltes und vielfach unter Zusatz einer mit Wasser bereiteten „Nachpresse" in geeignete Gefäße gefüllt, ohne jeden Zusatz chemischer Mittel bei 60—65° keimfrei gemacht, dann filtriert, in die zum Versand kommenden Flaschen gefüllt und unter keimdichtem Verschluß nochmals auf 60° erhitzt. Der aus der Flasche hervorragende Teil des Korkes wird dann abgeschnitten und die Schnittfläche in geschmolzenes Paraffin getaucht. Auch Flaschen mit Patentverschluß sind verwendbar. Das Verfahren eignet sich sowohl zur Herstellung haltbarer, ungegorener alkoholfreier Säfte aus Weintrauben wie aus Äpfeln, Birnen, Kirschen und Beerenobst. Es besitzt gegenüber den Gärungsverfahren den Vorteil, daß der natürliche Fruchtgeschmack dabei durchaus erhalten bleibt, während er durch Gärung stark verändert wird. Man darf nur nicht zu stark erhitzen, da sonst die Säfte einen unliebsamen Kochgeschmack annehmen.

Der alkoholfreie Traubensaft läßt sich durch Imprägnieren mit Kohlensäure zu einem champagnerähnlichen Getränk verarbeiten, das aber nicht ganz mit Recht Namen wie „alkoholfreier Champagner" trägt, da wir unter Champagner ein ausgegorenes Getränk verstehen. Unter den aus natürlichen Fruchtsäften bereiteten alkoholfreien Getränken nehmen die „Frada"-Getränke einen hervorragenden Platz ein; von besonderem Wohlgeschmack ist die Johannnisbeerfrada.

Zur Herstellung alkoholfreier Fruchtgetränke im Kleinbetrieb zerstampft man nach G. SCHNEIDER die Beeren oder zerkleinert sie auf der Beerenmühle, preßt sie ab und filtriert den Saft. Drängt die Zeit oder ist längeres Warten nicht möglich, weil die Maische leicht in Gärung geraten könnte, so gibt man etwas Wasser dazu und bringt sie kurz zum einmaligen Aufkochen, um sie sofort heiß zu filtrieren. Der erhaltene Saft wird bis zu 10% mit Zuckersirup versüßt und in Fläschchen gefüllt, die man bei 60° sterilisiert. Es dürfen nur völlig reife, von Stielen befreite Früchte zur Verwendung kommen. Bei Steinobst werden die Kerne mit vermahlen. Wo das Filtrieren der Maische zu lange dauert, wird diese abgepreßt und der gewonnene Saft erst auf Spitzbeutel, dann auf Filter gebracht. — Ein anderes Verfahren zur Gewinnung alkoholfreier Säfte aus Weintrauben und andern Früchten besteht endlich darin, daß man die Früchte der Gärung unterwirft und den entstandenen Alkohol abdestilliert. Derartige Getränke scheinen indessen eine weite Verbreitung nicht gefunden zu haben, da sie meist wenig angenehm schmecken. Es fehlt ihnen vor allem die Kohlensäure, die man nicht mit Unrecht als die „Seele" der alkoholfreien Getränke bezeichnet.

Eine große Rolle spielt in der Industrie der alkoholfreien Getränke der natürliche Apfelsaft. Man stellt ihn nach *Pharmaz. Ztg.* 55, 917 [1910] mitunter auch auf folgende Weise dar: der abgepreßte Saft wird auf die Hälfte eingedampft, dann über Filtrierpapier und Talkum filtriert, bis zum dünnen Extrakt eingedampft, auf Flaschen von 0,5—1 *kg* Inhalt gefüllt und sterilisiert. Es empfiehlt sich, einen geringen Zusatz von Citronensäure zu machen, besonders wenn der Saft sehr süß ist. Soll er sich mit Wasser klar mischen, so müssen nach dem Eindampfen auf die Hälfte die Pektinstoffe durch Gelatine entfernt werden. Die hierzu nötige Gelatinemenge ist durch Versuche festzustellen. Ein Überschuß ist zu vermeiden (Probe mit frisch bereiteter Tanninlösung zum Filtrat; es darf höchstens eine ganz geringe Trübung entstehen). Man klärt solche Obstsäfte sehr schnell mit Hilfe der SEITZschen Entkeimungs- (E.-K.-) Filter. — Vielfach wird zur Herstellung alkoholfreier Getränke aus Äpfeln auch amerikanisches Dörrobst verwendet, in welchem Falle oft Zucker und Säure zugesetzt werden. Daß wässerige Auszüge ausgetrockneter Äpfelschnitzel noch

Anspruch auf den Namen „Apfelsaft“ erheben können, erscheint zweifelhaft. Alkoholfreie Getränke aus frischen bzw. getrockneten Äpfeln sind: Agano, Pomril, Apfelnektar, Frutil, Apfelin, Apfelblümchen, alkoholfreier Gravensteiner, Donaths Naturmost aus Äpfeln u. v. a. Aus Weinbeeren werden hergestellt: Wormser Weinmost, alkoholfreier Burgunder, Amplosia u. a. m.

Heutzutage wird Apfelsaft meist sofort nach dem Pressen mit Ameisensäure haltbar gemacht, weil dem unvergorenen Saft der gesamte Fruchtzuckergehalt erhalten bleibt. Vielfach wird Apfelsaft, ebenso wie unvergorener Traubensaft, in Flaschen pasteurisiert, in den Handel gebracht.

Von Analysen alkoholfreier Weine seien folgende nach NIEDERSTADT wiedergegeben.

	Wormser Weißwein	Rotwein
Spez. Gew. bei 15°	1,0733	1,0591
Extrakt	18,91 *g*	15,17 *g*
Säure (als Weinsäure berechnet)	0,92 „	0,97 „
Invertzucker	16,01 „	13,18 „
Eiweißsubstanz	0,604 „	0,420 „
Mineralbestandteile	0,340 „	0,322 „
Phosphorsäure	0,0295 „	0,0317 „

Die Analysen zweier Typen von Apfelgetränken sind folgende:

Pomril: Extrakt 8,92 *g*, Zucker (natürlich) 5,95 *g*, zuckerfreies Extrakt 3,06, Säure (als Apfelsäure berechnet) 0,442, stickstoffhaltige Substanz 0,056, mineralische Bestandteile 0,298, Kohlensäure 0,398 *g*.

Apfelnektar: Extrakt in 1 *l* 120—140 *g*, Gesamtzucker 100—120 *g* (darunter 27—30 *g* Rohrzucker und 70—90 *g* Traubenzucker), Pflanzeneiweiß 24—32 *mg*, Säure (Apfelsäure) 6—8 *g*, Phosphorsäure 0,18 *g*, Schwefelsäure 0,08 *g*, Kali 1,73 *g*, Kalk 1,14 *g*, Magnesia 0,125 *g*, Kieselsäure 0,036 *g*, Eisenoxyd 0,040 *g*.

Mit Hilfe von Paraguaytee (Mate, Ilex paraguayensis) werden alkoholfreie Getränke wie Hactormin, Vermeth, Matta und Bronte hergestellt. Vermeth ist nach *Pharmaz. Zentralhalle* „reich an Stoffen, die den Wert der Mate bedingen (Coffein, Kaffeegerbsäure und Pflanzeneiweiß), und enthält etwas citronensaures Natrium und Natriumbicarbonat“. Bronte schmeckt sehr angenehm.

Der natürliche Citronensaft eignet sich zur Herstellung haltbarer alkoholfreier Getränke weniger gut als der aus Citronensäure und Citronenaroma hergestellte. Naturreiner Citronensaft (Succus Citri) wird nach *Pharmaz. Ztg.* **49**, 697 [1904] durch geeignete Pressung völlig ausgereifter Früchte dargestellt. Dieser Saft wird dann in Deutschland mit Hilfe eines besonderen Verfahrens von den Schleimteilchen und allen anderen, die Gärung befördernden Stoffen befreit, wiederholt einem umständlichen Klärungsprozeß unterworfen und ohne Anwendung unerlaubter Zusätze konserviert. — Neuerdings kommt auch Citronenmost, Citronensaft, durch Fruchtfleischteilchen getrübt, in den Handel, meist mit Ameisensäure haltbar gemacht.

Alkoholfreie Getränke aus Malz. Zur Herstellung alkoholfreien Bieres, besser gesagt: kohlensauren Malzextrakts, versetzt man eine Lösung von Malzextrakt mit etwas Hopfenextrakt, imprägniert die Flüssigkeit mit Kohlensäure, füllt sie auf Flaschen und pasteurisiert. Ein anderes Verfahren besteht darin, daß man auf gewöhnliche Art dargestelltes Bier in der Weise vom Alkohol befreit, daß man die aromatischen Bestandteile, welche weniger flüchtig sind als Alkohol, wieder in die Blase zurücklaufen läßt, so daß diese Bestandteile dem Präparat, das später mit Kohlensäure imprägniert wird, erhalten bleiben. Außerdem gibt es noch mehrere patentierte Verfahren, deren eines auf Klärung der Würze durch Zentrifugieren und Zerstäuben mit Kohlensäure beruht. — Ohnegor ist ein kohlensaurer, zuckerhaltiger Malzauszug. Das „Methon“ ist nach MECKE eine parfümierte, mit Schaumessenz versetzte Zuckercouleur oder eine mit Kohlensäure versetzte Invertzuckerlösung. Weitere, als Bierersatz angekündigte Getränke sind Pamako dunkeles, Ginger Ale, eine mit Hilfe von Honig, Citronensäure und Zucker hergestellte Brauselimonade, Kronen-Karamel, Goldblondchen und Champagnerweiße, ebenfalls malzfreie Brauselimonaden.

Kohlensaure, alkoholfreie Getränke aus Milch werden hergestellt, indem man Magermilch aufkocht, mit Kandiszucker und Essenzen aus Früchten sowie mit Kochsalz und Natriumbicarbonat versetzt, in Mineralwasserapparaten mit Kohlensäure imprägniert, auf Flaschen mit Patentverschluß oder sog. Kugelflaschen füllt und in einem Apparat sterilisiert, in welchem auf die Flaschen von außen derselbe Druck ausgeübt wird, wie er von innen entsteht, um so einem Platzen der Flaschen vorzubeugen. Die so hergestellte Champagnermilch bildet ein wertvolles diätetisches Getränk. (Das mit Hilfe eines Gärungsprozesses hergestellte Milchpräparat Kefir [s. Milch] enthält bis 8% Alkohol.) Neuerdings wird auch Molkenlimonade, z. B. Molkur, Hallarenda u. s. w. hergestellt, die eine angenehm säuerlich schmeckende, wenig Kohlensäure enthaltende Flüssigkeit darstellt. Unter verschiedensten Namen werden Limonaden aus Milchsäure mit Fruchtaroma empfohlen.

Brauselimonaden. Die Industrie der Brauselimonaden hat sich im letzten Jahrzehnt zu einer sehr bedeutenden ausgestaltet. Während man in der ersten Zeit der Brauselimonadenfabrikation noch vielfach die natürlichen Fruchtsäfte als Grundlage bevorzugte, ist man später wegen der mangelhaften Haltbarkeit dieser Säfte in kohlensaurem Wasser wieder mehr und mehr davon abgekommen, so daß von den natürlichen Bestandteilen der Brauselimonaden nur noch die aus Früchten hergestellten Essenzen bzw. von Terpenen befreiten ätherischen Öle als Träger der Fruchtaromata übrig geblieben sind. Vielfach wird aber auch auf diese Essenzen bzw. Öle verzichtet, so daß sich die Brauselimonaden jetzt meist als zucker- und säurehaltige, mit natürlichen oder künstlichen aromatischen Stoffen (s. Fruchtäther), Farbstoff und vielfach auch mit Schaumerzeugungsmitteln zubereitete Getränke darstellen. Als Ersatz des Rohrzuckers diente früher vielfach Stärkezucker, als Säure wird Citronensäure, Milchsäure und Weinsäure verwendet; unter den synthetischen aromatisierenden Stoffen ragen Cumarin, Vanillin, Essigsäuremethyl-, -äthyl-, -amylester, Buttersäuremethylester, Benzoesäuremethylester u. a. hervor. Die Schaummittel (Saponine) werden im neuen deutschen Lebensmittelbuch als Zusatz zu Brauselimonaden vermutlich verboten werden.

Die Zuckerlösung bildet den sog. „Grundsirup". Von Farbstoffen werden vorzugsweise die in der Nahrungsmittelindustrie gestatteten Azofarbstoffe verwendet. Nach LOHMANN besteht ein Brauselimonadensirup aus ungefähr 10 *kg* Grundsirup, 50–100 cm^3 Fruchtessenz, 15–50 cm^3 Farblösung, 100–200 cm^3 Säurelösung. Die Vorschriften zur Herstellung der Limonaden sind je nach dem gewünschten Geschmack sehr verschieden. Von den Essenzfabriken werden für jede Art Brauselimonade die Vorschriften mitgeliefert, auch ist von diesen Fabriken meist der fertige Sirup zu beziehen. Auf eine Flasche von $^2/_3$ *l* kommen in der Regel 50 *g* Sirup, der mit Hilfe einer Saftpumpe in die Flasche gepumpt wird, worauf man diese mit Wasser füllt, das bei 2–3 *Atm.* mit Kohlensäure gesättigt ist.

Vielfach hat sich der Gebrauch herausgebildet, unter geschütztem Namen eingeführte Brauselimonaden in der Weise zu verbreiten, daß die Fabrik gleichzeitig mit dem Sirup eine entsprechende Anzahl Flaschenetiketten für die fertige Limonade mitliefert.

Der diätetische Wert der nicht aus natürlichem Fruchtsaft hergestellten Brauselimonaden ist natürlich sehr gering und beschränkt sich auf den Zucker- und Fruchtsäuregehalt, infolge des Gehaltes an synthetischen Estern oft sogar recht fragwürdig, indessen füllen auch diese Getränke in der Bewegung gegen den Alkoholgenuß eine wichtige Lücke aus und sind daher in volkswirtschaftlicher Beziehung zu großer Bedeutung gelangt. Unter allen Umständen muß von ihnen vollkommene Reinheit der Bestandteile, völlige Unschädlichkeit und eine einwandfreie Bezeichnung verlangt werden, so daß über die Beschaffenheit des Getränks falsche Vorstellungen nicht erweckt werden können. Bezeichnungen wie „Himbeerlimonade" sind nur zulässig für Limonade aus natürlichem Himbeersaft, jede andere Darstellungsart ist auf der Flaschenetikette genau zu kennzeichnen. Die mit naturreinen Fruchtessenzen hergestellten Brauselimonaden werden bezeichnet als: Brauselimonade mit z. B. Himbeer- oder Citronengeschmack, die mit künstlichen Riech- und Schmeckstoffen hergestellten deutlich als „künstlich".

Noch nicht in allen Staaten erledigt ist die Frage über die Zulässigkeit von Schaumerzeugungsmitteln. Während Brauselimonaden aus natürlichen Fruchtsäften solcher Zusätze nicht bedürfen, ist die Erzeugnng eines künstlichen Schaumes bei den synthetischen Brauselimonaden häufig erwünscht. Man verwendet zu diesem Zwecke entweder Glycyrrhizin oder Saponin. Das Glycyrrhizin ist seines widerwärtig süßen Geschmacks wegen nicht beliebt, auch besitzt es den Nachteil, daß es durch saure Fruchtsaftlösungen ausgeschieden wird. Von Saponinen wird fast ausschließlich das der Quillajarinde verwendet, das jetzt in mehr oder minder sapotoxinfreiem, also ungiftigem Zustande geliefert wird. Während sich viele Behörden (auch das Reichsgesundheitsamt) der Zulässigkeit von Saponin gegenüber im allgemeinen ablehnend verhalten, wird von manchen medizinischen

Sachverständigen ein Gehalt der Brauselimonaden an minimalen Mengen Saponin, wie solche zur Schaumerzeugung nötig sind, für unbedenklich erklärt, allerdings unter der Voraussetzung, daß ausschließlich ungiftiges Saponin verwendet wird. Als solches wird von KOBERT das neutrale Guajacrindensaponin bezeichnet. Saponinhaltige Schaummittel kommen unter Namen wie Spumalin u. s. w. in den Handel.

Die Brauselimonaden werden meist mit Phantasienamen wie Alfrutta, Goldmädel, Herzlabe, Spreenixe, Komoll, Ostseegold, Sinalco, Perle der Zukunft, Clariß, Medinaperle, Bilzbrause u. s. w. bezeichnet. Viele dieser Namen sind geschützt, andere nicht. Manche Brauselimonaden werden als „aus Naturprodukten hergestellt" empfohlen, aber ohne Angabe welcher Naturprodukte. Da Weinsäure, Citronensäure, Fruchtessenzen, Zucker und Kohlensäure in letzter Linie ebenfalls Naturprodukte sind, so sind derartige Bezeichnungen als mehrdeutig zu verwerfen. Wegen der großen Anzahl verschiedener Brauselimonaden im Handel kann auf einzelne nicht eingegangen werden.

Statistisches. Der Umsatz an alkoholfreien Getränken in Deutschland betrug nach der *Brennerei-Ztg.* vom 5. April 1908/09: 28 Million. Literflaschen und 400 Million. Halbliterflaschen, die in etwa 6000 Betrieben hergestellt wurden. Seither soll sich die Anzahl der Betriebe etwas vermehrt haben, doch ist die Nachfrage seit Erhöhung des Stammwürzegehaltes des Bieres geringer geworden.

Literatur: A. BEYTHIEN, Über alkoholfreie Getränke. Abhandl. d. naturwissensch. Ges. 1818 in Dresden, 1906, Heft II. — H. MÜLLER-THURGAU, Die Herstellung unvergorener und alkoholfreier Obst- und Traubenweine. J. Huber, Frauenfeld 1898. — E. LUHMANN, Die Mineralwasserfabrikation. Halle 1904, L. Hofstetter. — G. HELL, Die pharmazeutische Nebenindustrie. Urban & Schwarzenberg, Berlin 1910. — EVERS, Der praktische Mineralwasserfabrikant. Düsseldorf 1905. — M. WENDER, Prakt. Anleitung zur Fabrikation kohlensäurehaltiger Erfrischungs- und Luxusgetränke. M. Brandt, Berlin 1898. — NIEDERSTADT, Analysen alkoholfreier Getränke. *Pharmaz. Ztg.* **1903**, Nr. 88, 895. — G. SCHNEIDER, Darstellung alkoholfreier Getränke im Nebenbetrieb. *Pharmaz. Ztg.* **1904**, Nr. 75, 792. — OTTO und TOLMACZ, Zusammensetzung alkoholfreier Getränke. *Ztschr. Unters. Nahrung-Genußmittel* **1905**, Nr 5. — O. MEZGER, Alkoholfreie Getränke. *Ztschr. Unters. Nahrung-Genußmittel* **1908**, Nr. 1. — E. LUHMANN, Fabrikation alkoholfreier Getränke. M. Jaenecke, Leipzig 1913. — W. LOHMANN, Ztschr. Der Mineralwasserfabrikant 1898—1927. — W. LOHMANN, Taschenkalender für Mineralwasserfabrikanten 1899—1926.

Lohmann (Siedler).

Alkylamine. Die aliphatischen Amine wurden 1848 von WURTZ entdeckt (*A.* **71**, 330 [1849]; **76**, 317 [1850]). A. W. HOFMANN hat ihre wichtigsten Bildungsweisen, welche die Kenntnis der sekundären, tertiären und quaternären Amine erschloß, kennen gelehrt (*A.* **73**, 91 [1850]; **74**, 159 [1850]; **78**, 253 [1851]; **79**, 16 [1851]).

Technische Bedeutung haben nur ***Methyl-*** und ***Dimethylamin***, ***Äthyl-*** und ***Diäthylamin***. Die ersten beiden sind Gase, die letzten beiden niedrigsiedende Flüssigkeiten. Alle riechen ammoniakähnlich und bilden gleich ihrer Stammsubstanz mit den Dämpfen flüchtiger Säuren Nebel. In Wasser lösen sie sich leicht mit stark alkalischer Reaktion. Vom Ammoniak unterscheiden sie sich durch ihre Brennbarkeit. Auch lösen Methyl- und Äthylamin Aluminiumhydroxyd auf, was Ammoniak bekanntlich nicht vermag. Die Chlorhydrate der 4 Amine sind in Alkohol löslich, während Salmiak nicht von ihm aufgenommen wird. In chemischer Hinsicht sind primäre, sekundäre und tertiäre Alkylamine durch zahlreiche Reaktionen charakterisiert und unterscheidbar. Primäre und sekundäre Amine werden von Essigsäureanhydrid acetyliert, während tertiäre Amine nicht mit ihm reagieren. Primäre und sekundäre Alkylamine geben mit Schwefelkohlenstoff alkyldithiocarbamidsaure Salze der verwendeten Amine; nur die aus primären Aminen erhaltenen Verbindungen können durch entschwefelnde Agentien in Senföle übergeführt werden. Charakteristisch ist ferner die Isonitrilreaktion für primäre Amine. Sie geben beim Erwärmen mit Chloroform und alkoholischem Kali ein durch intensiven Geruch ausgezeichnetes Isonitril. Sekundäre Alkylamine liefern mit salpetriger Säure leicht Nitrosamine, während primäre durch dieses Reagens in Alkohole übergeführt werden.

Methylamin, $CH_3 \cdot NH_2$. *Kp* —6,7°; D^{-11} 0,699. 1 *Vol.* Wasser löst bei 12,5° 1150 *Vol.*, bei 25° 959 *Vol.* Chlorhydrat: *Schmelzp.* 225—226°; Kp_{15} 225—230°.

Dimethylamin, $(CH_3)_2NH$. *Kp* +7°; D^{-6} 0,686. Chlorhydrat ist in Chloroform löslich.

Trimethylamin, $(CH_3)_3N$. *Kp* +3,5°; D^{-5} 0,662.

Äthylamin, $C_2H_5 \cdot NH_2$. *Schmelzp.* −83,8°; *Kp* + 19°; D^{-2} 0,708.

Diäthylamin, $(C_2H_5)_2NH$. *Schmelzp.* −40°; *Kp* 56°; D^{15} 0,711. Chlorhydrat ist in Chloroform löslich.

Zur ***Darstellung*** dieser Amine dienen allgemeine und spezielle Verfahren, die gleichzeitig in Gebrauch sind. In manchen Fabriken werden Äthylamine ausschließlich aus Äthylhaloiden und Ammoniak gewonnen, so besonders die Äthylamine mit Äthylchlorid. Man erhält als Reaktionsprodukt ein Gemisch von Chlorhydraten des Mono-, Di- und Triäthylamins, dessen *konz.* wässerige Lösung man von der Hauptmenge des ausgeschiedenen Salmiaks absaugt. Dann dampft man die Lösung zur Trockne und entfernt den Rest des Salmiaks durch Umkrystallisieren der Chlorhydrate aus Alkohol. Das sekundäre Amin kann man mittels seines Nitrosamins isolieren und aus letzterem durch Behandlung mit *konz.* Salzsäure regenerieren. Vorteilhaft ist es auch, die Nitrosoverbindung in verdünnter Schwefelsäure mit Schwefelwasserstoff oder schwefliger Säure zu behandeln, um das Amin wiederzugewinnen (*Agfa, D. R. P.* 377 589).

Die Darstellung der Äthylamine wird in Autoklaven von etwa 150 *l* Inhalt vorgenommen, die im Wasserbade erwärmt werden (A. WOLFRUM, Chemisches Praktikum 1903, II, 133, 253, 514).

150 Tl. Alkohol werden unter Kühlung mit Ammoniakgas gesättigt. Die Lösung wird eingefüllt, mit 50 Tl. Äthylchlorid und noch so viel flüssigem Ammoniak versetzt, daß dessen Gesamtmenge 90 Tl. beträgt. Man erwärmt auf 55°. Sobald die Hauptreaktion vorüber ist, steigert man die Temperatur des Wasserbades langsam zum Sieden, das man 4—5 h unterhält. Nach dem Erkalten wird das überschüssige Ammoniak abgeblasen, um für eine folgende Äthylierung Verwendung zu finden. Der Autoklaveninhalt wird mit Schwefelsäure oder Salzsäure neutralisiert. Die Salze werden, ev. nach genügendem Eindampfen, abgesaugt, getrocknet und mit Alkohol extrahiert. Die filtrierte Lösung wird eingedampft. Aus dem Rückstand werden die organischen Basen durch Alkali freigemacht und durch Kolonnenapparate, deren Kolonne 3—4 *m* hoch ist, getrennt; Äthylamin wird als 15—20%ige Lösung aufbewahrt. Diäthylamin ist das Hauptprodukt der Reaktion.

Wenn man in kleinerem Maßstabe arbeitet, ist der Ersatz des Äthylchlorids durch Äthylbromid zu empfehlen (W. E. GARNER und D. TYRER, *Journ. chem. Soc. London* **109**, 174 [1916]; E. A. WERNER, *Journ. chem. Soc. London* **113**, 899 [1918]). Man kann durch fraktionierte Zerlegung der entstandenen Bromhydrate mit Natronlauge eine Trennung der Amine erzielen. Erst wird Tri-, dann Di-, dann Monoäthylamin in Freiheit gesetzt.

A. BAEYER und H. CARO (*B.* **7**, 963 [1874]) haben zuerst die Zersetzung der p-Nitroso-dialkylaniline durch Natronlauge beobachtet, die jetzt allgemein zur Herstellung von Dimethyl- und Diäthylamin dient (cf. ferner A. KOPP, *B.* **8**, 622 [1875]; J. F. NORRIS und E. H. LAWS, *Amer. Chem. Journ.* **20**, 54 [1898]; J. F. NORRIS und A. F. KIMBERLY, ebenda **20**, 61 [1898]; B. N. MENTSCHUTKIN, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **30**, 243; *Chem. Ztrlbl.* **1898**, II, 478 [1898]).

Eine Lösung von 90 Tl. Ätznatron in 2000 Tl. Wasser wird in einem sehr geräumigen Gefäß zum Kochen gebracht. Man läßt eine Paste von 100 Tl. Nitrosodimethylanilinchlorhydrat in dem Maße, wie die Zersetzung erfolgt, zufließen und fängt die überdestillierende Base in Salzsäure auf. Man erhitzt so lange, bis die Farbe der Flüssigkeit rotgelb geworden ist. Die Operation ist in jedem Maßstabe ausführbar. Die Ausbeute an Dimethylaminchlorhydrat ist fast quantitativ. Als Nebenprodukt ist p-Nitrosophenol entstanden, das auf p-Aminophenol verarbeitet wird.

Völlig analog verläuft die Gewinnung von Diäthylamin. Man läßt eine aus 50 Tl. Diäthylanilin in bekannter Weise erhaltene Lösung von salzsaurem Nitrosodiäthylanilin in eine kochende Lösung von 85 Tl. Natron in 2000 Tl. Wasser einlaufen und verfährt weiter wie oben. Einen geeigneten Apparat zur Gewinnung des Diäthylamins nach diesem Verfahren und die Reinigung des erhaltenen Amins beschreibt S. KÖNIGSBERG (*Ind. chimique* 8, 314 [1921]).

Ein drittes allgemeines Verfahren zur Herstellung von Aminen beruht auf dem HOFMANNschen Abbau der Säureamide mittels Chlors oder Broms und Alkalilauge (s. Amine) (*B.* **15**, 762 [1882]). Es liefert reine primäre Amine, bei Verwendung von Acetamid Methylamin, von Propionamid Äthylamin, ist aber nur für Herstellung im kleinen zu empfehlen. Die Verwendung von Chlorkalk für den Abbau der Säureamide schützen *E. P.* 169 536 [1920]; *F. P.* 536 874 [1921].

W. D. TURNER und A. M. HOWALD (*Journ. Amer. chem. Soc.* **42**, 2663 [1920]) stellen schließlich Methyl- und Dimethylamin mit guter Ausbeute durch Erhitzen von Methylalkohol mit Salmiak und Zinkchlorid auf etwa 300° dar.

Außer nach diesen allgemeinen Verfahren kann man Methylamine auch mittels einer eigenartigen Reaktion sehr vorteilhaft darstellen, die J. PLÖCHL (*B.* **21**, 2117 [1888]) entdeckt hat. Läßt man Formaldehyd auf Salmiak einwirken, so werden seine Wasserstoffatome sukzessive durch Methylgruppen ersetzt, indem Kohlensäure frei wird:

$$2\,NH_3 + 3\,CH_2O = 2\,CH_3\cdot NH_2 + CO_2 + H_2O;\ 2\,NH_3 + 6\,CH_2O = 2\,NH(CH_3)_2 + 2\,CO_2 + 2\,H_2O;$$
$$2\,NH_3 + 9\,CH_2O = 2\,N(CH_3)_3 + 3\,CO_2 + 3\,H_2O$$

(A. BROCHET und R. CAMBIER, *F. P.* 242 865 [1894]; *Compt. rend. Acad. Sciences* **120**, 559 [1895]; *Bull. Soc. chim. France* [3] **13**, 534, 537 [1895]). In Wirklichkeit ist der Mechanismus dieser Reaktion aber wesentlich komplizierter, als die zusammenfassenden Gleichungen angeben (KNUDSEN, *B.* **47**, 2694 [1914]; E. A. WERNER, *Journ. chem. Soc. London* **111**, 844 [1917]). Denn es entstehen als Nebenprodukte Ameisensäuremethylester, Methylal und Ameisensäure. Zur Darstellung vgl. auch H. I. JONES und R. WHEATLEY, *Journ. Amer. chem. Soc.* **40**, 1411 [1918].

Methylamin (BROCHET und CAMBIER). 10 *kg* Formaldehyd (40%) und 5 *kg* Salmiak werden langsam auf 40° erwärmt. Sobald eine lebhafte Reaktion eintritt, stellt man die Wärmequelle ab. Es destilliert reichlich Methylal über. Man erhitzt etwa 8^h, steigert dann die Temperatur langsam auf 95° und erhält hierbei $10-20^h$. Dann dampft man auf 7 *l* ein und saugt den Salmiak ab. Das Filtrat liefert bei weiterer Konzentration 4,3 *kg* rohes Methylaminchlorhydrat. Die Mutterlaugen werden zweckmäßig auf Trimethylamin verarbeitet.

Dimethylamin (WERNER). Man erhitzt 200 Tl. Salmiak und 400 Tl. Formaldehyd bei 104°, saugt nach dem Erkalten den Salmiak ab, fügt 300 Tl. Formaldehyd zum Rückstand und erhitzt $3^1/_2{}^h$ auf 115°.

Trimethylamin (W. ESCHWEILER, *B.* 38, 880 [1905]; A. KOEPPEN, *B.* 38, 882 [1905]). 50 Tl. Salmiak werden mit 440 Tl. Formalin im Autoklaven auf 110° (Ölbadtemperatur) erhitzt. Nach einiger Zeit tritt eine sehr heftige Reaktion ein, während deren der Druck von 4—5 auf 35—40 *Atm.* steigt. Sobald er konstant geworden ist, hört man mit dem Heizen auf, läßt nach völligem Abkühlen die Kohlensäure entweichen, dampft den Autoklaveninhalt mit Salzsäure ein und gewinnt aus dem Rückstand das Trimethylamin durch Erhitzen mit Ätznatron.

WERNER erhitzt rohes Dimethylaminchlorhydrat mit Formaldehyd auf 110—160°, um Trimethylamin herzustellen. K. H. SCHMITZ (*D. R. P.* 270 260) ersetzt den Formaldehyd durch Paraformaldehyd oder Trioxymethylen, mit denen er ein trockenes Ammonsalz kurze Zeit im offenen Gefäß auf höhere Temperatur erwärmt, um direkt Trimethylamin zu erhalten.

Erwähnt sei schließlich, daß man salzsaures Trimethylamin durch Behandlung mit *konz.* Salzsäure und Natriumnitrit in das Nitrosamin des wertvolleren Dimethylamins überführen kann (*Merck, D. R. P.* 400 313).

Die behandelten Alkylamine dienen zur Herstellung von Farbstoffzwischenprodukten, Farbstoffen und Heilmitteln. Ihre dithiocarbamidsauren Salze sind zur Vulkanisation von Kautschuk geeignet. Ch. F. L. MEYER (*D. R. P.* 354 985) empfiehlt Trimethylamin als Köder für Nagetiere. Die AMERICAN CYANAMID CO. verwenden im *A. P.* 1 631 573 ein Gemisch von 90 Tl. Methylamin und 10 Tl. Ammoniak als Kälteflüssigkeit. *Cohn.*

Alkylieren. Unter einem Alkyl versteht man den einwertigen Rest, das Radikal, eines aliphatischen Kohlenwasserstoffes. Die von „Alkohol" abgeleitete Bezeichnung wurde von J. WISLICENUS eingeführt. Unter Alkylieren versteht man die Einführung eines Alkyls in eine andere organische, selten anorganische Verbindung. Dies kann in 2facher Weise vor sich gehen: 1. indem man ein Wasserstoffatom durch Alkyle ersetzt, 2. indem man ein Alkylhaloid oder einen Alkylester an eine organische Substanz anlagert. Der erste Fall findet z. B. statt, wenn man die Wasserstoffatome des Ammoniaks sukzessive gegen Alkyle austauscht, der zweite, wenn man das hierbei entstandene Trialkylamin mit Alkylhaloiden vereinigt, wobei der 3wertige Stickstoff in 5wertigen übergeht. Ist auch die Zahl der möglichen Alkyle beliebig groß, so kommen für technische Zwecke doch nur Methyl, Äthyl, Allyl und Benzyl in Betracht.

Alkyle können in Sauerstoff-, Stickstoff- und Kohlenstoffverbindungen eintreten. Aus Alkoholen entstehen Äther, aus Phenolen Phenoläther, aus Carbon- und Sulfosäuren Ester (s. Ester). Die Stickstoffverbindung braucht nicht basischer Natur zu sein. Auch Körper mit einer „sauren" Imidgruppe, wie beispielsweise Toluolsulfonanilid, können der Alkylierung unterworfen werden. Die Anlagerung von Alkylen an tertiäre Basen findet häufige Anwendung. Weniger oft kommt in der Technik die Alkylierung von Kohlenstoffverbindungen vor. Als Beispiel hierfür gelte die Darstellung des Diäthylmalonesters aus Malonester.

Als ***Alkylierungsmittel*** dienen in erster Linie Alkohole (Methyl- und Äthylalkohol), dann Halogenalkyle, wie Methyl- und Äthylchlorid, seltener -bromid und -jodid sowie Allylbromid, alkylschwefelsaure Salze, Schwefelsäurealkylester, Arylsulfosäurealkylester, in denen das Alkyl stets eine Methyl- oder Äthylgruppe ist. Der Formaldehyd ist ein wiederholt angewendetes, nicht unwichtiges Mittel zur Einführung von Methyl. Ganz selten werden Diazomethan und quaternäre Ammoniumbasen (C. H. BOEHRINGER und SOHN, *D. R. P.* 247 180 und W. RODIONOW, *Bull. Soc. Chim. France* [4] **39**, 305) zur Alkylierung gebraucht.

Alkohole finden die ausgedehnteste Anwendung zur Darstellung von Äthern, namentlich des gewöhnlichen Äthers, und von Alkylanilinen. Zur Herstellung von Phenoläthern eignen sie sich im allgemeinen nicht. Nur die Naphthole können mit Hilfe von Alkoholen bei Gegenwart von Mineralsäure leicht ätherifiziert werden.

Alkylhaloide dienen zur Gewinnung einfacher und gemischter Äther, zur Alkylierung von Phenolen und Aminen. In letzterem Falle gewinnt man oft ein Gemisch alkylierter Basen. Methylchlorid hat früher in der Fabrikation methylierter basischer Farbstoffe eine nicht unbedeutende Rolle gespielt. Jetzt braucht man es noch z. B. zur Gewinnung von Antipyrin aus technischem Pyrazolon. Zur Äthylierung von Azofarbstoffen, welche einen Phenolrest enthalten, braucht man jetzt überwiegend Äthylchlorid, zur Benzylierung ausschließlich Benzylchlorid. Äthylbromid dient zur Fabrikation von Bleitetraäthyl. Allylbromid ist neuerdings wichtig geworden; man stellt mit seiner Hilfe Heilmittel her, die im *Mol.* die Allylgruppe enthalten (Dial), und kann es auch zur Kernallylierung an Phenolen benutzen (s. S. 243). Die Verwendung der teuren Alkyljodide ist unbedeutend.

Alkylschwefelsaure Salze finden zur Methylierung und Äthylierung von Phenolen Verwendung, zur Darstellung von Mercaptan u. s. w. Sie sind ein sehr billiges Ausgangsmaterial.

Der Gebrauch von Dialkylsulfaten, in erster Linie von Dimethylsulfat, ist bedeutend. Die Anwendung des Dimethylsulfats ist sehr bequem. Es dient in gleicher Weise zur Herstellung von Phenoläthern wie von alkylierten aliphatischen und aromatischen Basen. Für manche Zwecke kann es durch kein anderes Methylierungsmittel ersetzt werden.

Von Arylschwefelsäureestern ist der p-Toluolsulfosäureester leicht zugänglich. Er eignet sich besser als Diäthylsulfat zur Einführung von Äthylgruppen in Amine, zur Alkylierung von Oxyanthrachinonen (*D. R. P.* 243 640). Der Methyl- und Äthylester der Toluolsulfosäure wird in der Technik häufig an Stelle der Dialkylsulfate benutzt.

Mit Formaldehyd stellt man zweckmäßig methylierte Basen der Fettreihe, besonders Methylamin und Trimethylamin, her (s. Alkylamine).

Darstellung der Alkylierungsmittel.

Alkohole, s. Äthylalkohol und Methylalkohol.

Methylchlorid, CH_3Cl, wird durch Einwirkung von Salzsäure auf Methylalkohol unter Druck erzeugt. Die dem Autoklaven entströmenden Dämpfe werden durch Waschen mit Wasser und *konz.* Schwefelsäure von Alkohol und Feuchtigkeit befreit und durch ihren eigenen Druck bei äußerer Kühlung verflüssigt. Einen

Apparat zur kontinuierlichen Gewinnung der Verbindung beschreibt M. E. DOUANE, *A. P.* 777 406. Auf die Bemühungen, durch direkte Chlorierung von Methan Methylchlorid zu gewinnen, sei hingewiesen. Zurzeit scheint noch kein Verfahren zur Ausführung gelangt zu sein (R. LEISER und F. ZIFFER, *Ö. P.* 89298; J. PFEIFER, F. MAUTHNER und O. REITLINGER, *Journ. prakt. Chem.* [2] **99**, 239 [1919]; *E. P.* 157 253 [1921]; B. S. LACY, *Ö. P.* 88549; J. WALTER, *D. R. P.* 222 919; J. PFEIFER und E. SZARVASY, *D. R. P.* 242 570; A. HOCHSTETTER, *D. R. P.* 292 089; HOLZVERKOHLUNGS-INDUSTRIE A. G., *D. R. P.* 378 137, 393 550). Farbloses, ätherisch riechendes Gas, das mit weißer, grüngesäumter Flamme brennt. Kp_{760} $-24{,}09^0$; D^0 9,952. 1 *Vol.* Wasser löst etwa 4 *Vol.*, 1 *Vol.* absoluter Alkohol 35 *Vol.* Methylchlorid.

Äthylchlorid, s. d., Bd. **I**, 752.

Benzylchlorid, s. Toluol.

Äthylbromid, s. d., Bd. **I**, 751.

Allylbromid, $CH_2:CH \cdot CH_2Br$. Man läßt zu 200 cm^3 Allylalkohol eine erkaltete Mischung von 200 cm^3 *konz.* Schwefelsäure und 100 cm^3 Wasser zufließen, gießt nach mehreren Stunden die Flüssigkeit auf 400 *g* gepulvertes Kaliumbromid und erhitzt langsam, so lange noch Öl übergeht (vgl. O. KAMM und C. S. MARVEL, *Journ. Amer. chem. Soc.* **42**, 308 [1920]). $Kp_{753.3}$ $70-71^0$; D_4^{20} 1,3980.

Methyljodid, CH_3I, entsteht durch Einwirkung von Jod und gelbem oder besser rotem Phosphor auf Methylalkohol (WL. IPATIEW, *Journ. prakt. Chem.* [2] **53**, 275 [1896]). Ausbeute 94—95% d. Th. *Schmelzp.* $-64{,}4^0$; $Kp_{758.5}$ 43^0; D^{18} 2,293.

Äthyljodid, C_2H_5I. Auf 1000 Tl. Jod wendet man 700 Tl. Alkohol und 50 Tl. gelben Phosphor an. Die Ausbeute (96—98% d. Th.) ist etwas größer als die des niederen Homologen, weil letzteres flüchtiger ist. Die Darstellung mit rotem Phosphor, von dem man 300 Tl. auf 1,8 *kg* Alkohol und 3 *kg* Jod gebraucht, beansprucht längere Zeit und muß schließlich durch Kochen unterstützt werden. Ausbeute 3,4 *kg*. Cf. J. WALKER, *Journ. chem. Soc. London* **61**, 717 [1892]. *Schmelzp.* $-108{,}5^0$; $Kp_{759.1}$ $72{,}3^0$; D^{14} 1,944.

Alkylschwefelsäuren erhält man durch Behandlung von Alkoholen mit *konz.* Schwefelsäure oder Chlorsulfonsäure. Die erstgenannte Reaktion ist niemals vollständig, weil sie umkehrbar ist. Mischt man absoluten Alkohol und reines Schwefelsäuremonohydrat in molekularen Mengen, so entstehen 57% Äthylschwefelsäure, $C_2H_5 \cdot O \cdot SO_3H$. Diese wird technisch in einem säurebeständigen emaillierten Kessel hergestellt (F. KRÜGER, *Ztschr. chem. App.* **1**, 553, 601 [1906]). Er steht in einem Holzbottich, welcher als Kühlgefäß dient und an die Wasserleitung angeschlossen ist. Der Kessel trägt eine Einlauf- und Ausdrückvorrichtung und hat ein Handloch. Man beschickt ihn mit 100 *kg* *konz.* Schwefelsäure (96%) und läßt unter Rühren den 95%igen Alkohol so langsam zufließen, daß keine übermäßige Erhitzung stattfindet. Nach Verlauf von 24^h läßt man die Mischung in eine kalte Aufschlämmung von genügend viel gelöschtem Kalk, der stets im Überschuß vorhanden sein muß, einlaufen. Dann preßt man den Gips ab, versetzt das Filtrat mit Soda, hebt die klare Flüssigkeit ab und dampft sie im Vakuum ein.

Um den teuren Alkohol besser auszunutzen, ist es nötig, das bei der Reaktion entstehende Wasser zu binden. Das gelingt in zweckmäßigster Weise durch Schwefelsäureanhydrid, mit dem man die in wenig *konz.* Schwefelsäure gelösten Alkohole in der Kälte behandelt (*Merck, D. R. P.* 77278).

Da die Darstellung der Dialkylsulfate reine Alkylschwefelsäuren als Ausgangsmaterial braucht, so wird man sich jetzt der dort beschriebenen Verfahren, die sehr gut ausgearbeitet sind, bedienen.

Die Herstellung von Äthylschwefelsäure aus äthylenhaltigen Gasen ist vielfach ausgeführt worden und Gegenstand zahlreicher Patente. Doch ist das Ziel dieser Verfahren die Gewinnung von Alkohol aus der rohen Äthylschwefelsäure. Vgl. unter Äthylalkohol, Bd. **I**, 717, beschrieben.

Dimethylsulfat, $(CH_3)_2SO_4$, von J. DUMAS und E. PELIGOT entdeckt, wird von *Monnet* seit 1895 technisch hergestellt. Auf seine ausgedehnte Anwendbarkeit wiesen F. ULLMANN und P. WENNER mehrfach hin (*B.* **33**, 2477 [1900]; cf. auch *A.* **327**, 104 [1903]; H. DECKER, *B.* **38**, 1147 [1905]; C. GRAEBE, *A.* **340**, 205 [1905]; *Agfa, D.R.P.* 113 239; E. GRANDMOUGIN, *Chem.-Ztg.* **37**, 812 [1913]). Zur Darstellung wird Methylschwefelsäure im Vakuum destilliert. Diese muß, wenn man gute Ausbeuten erzielen will, frei von Wasser und Salzsäure sowie von jeder andern Verunreinigung sein. Auch ein Überschuß von Schwefelsäure setzt die Ausbeute herab. Man destilliert die berechnete Menge Schwefelsäureanhydrid (25 *kg*) in wasserfreien Methylalkohol (10 *kg*) hinein. Die Temperatur muß unter 0°, am besten zwischen −5° bis −10° gehalten werden. Direkte Vakuumdestillation liefert fast die theoretische Menge Ester (19 *kg*) (*Merck, D.R.P.* 133 542; vgl. J. GUYOT und B. J. SIMON, *Compt. rend. Acad. Sciences* **169**, 795 [1919]). Oder man läßt Chlorsulfonsäure (100 Tl.) in Methylalkohol (27 Tl.) bei −10° bis −15° hineinfließen, sorgt für innige Mischung der Flüssigkeiten und Abschluß von Feuchtigkeit und destilliert hierauf im Vakuum (F. ULLMANN, *A.* **327**, 106 [1903]). Die leicht eintretende lokale Überhitzung und ihre Folgen kann man vermeiden, wenn man mit einem Verdünnungsmittel arbeitet. Als solches kommt seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften wegen nur Tetrachlorkohlenstoff in Betracht (SOC. ANON. D. PROD. CHIM. D. FONTAÎNES, Lyon-Monplaisir, *D. R. P.* 193 830).

Man beschickt ein emailliertes, mit Rückflußkühler versehenes Gefäß mit 6,4 *kg* 99%igem Methylalkohol und 20 *kg* Tetrachlorkohlenstoff und trägt langsam unter Rühren 24 *kg* Chlorsulfonsäure ein. Dann destilliert man das Lösungsmittel auf dem Wasserbade ab, um es für die nächste Charge zu verwenden, und verfährt wie oben. Die Säure kann durch Schwefelsäureanhydrid ersetzt werden.

Kp 187−188°; D^{18} 1,327. Farbloses, in Wasser unlösliches Öl von schwachem, angenehmem Geruch und pfefferminzähnlichem Geschmack. Der Ester übt eine entzündungserregende und ätzende Wirkung auf allen Applikationsstellen aus und greift die Respirationsorgane stark an. Daneben reizt er das Zentralnervensystem und ruft Konvulsionen, Koma und schließlich Lähmungen hervor. Die Schädigung tritt in der Regel erst nach einiger Zeit, dann aber umso stärker auf und hat mehrfach Todesfälle zur Folge gehabt (S. WEBER, Arch. f. exp. Path. u. Pharm. **47**, 113; *Chem. Ztrlbl.* **1902**, I, 364; *Agfa, Chemische Ind.* **23**, 549 [1900]). Man muß also das Dimethylsulfat vorsichtig handhaben, sich vor dem Einatmen der Dämpfe hüten und die auf Haut und Kleidung gekommene Substanz sofort mit verdünntem Ammoniak unschädlich machen (vgl. M. MUELLER, *Chem. metallurg. Engin.* **23**, 833 [1920]).

Diäthylsulfat, $(C_2H_5)_2SO_4$, ist schwieriger als das niedrigere Homologe zu gewinnen und deshalb teurer. Es reagiert auch weniger glatt mit Basen und Phenolen. Farbloses Öl. *Schmelzp.* −26°; Kp_{15} 96°; D^{19} 1,184.

Zur Darstellung destilliert man Äthylschwefelsäure im Hochvakuum, indem man niedriger siedende Bestandteile (Alkohol, Äther, Wasser) durch kalte *konz.* Schwefelsäure absorbiert (A. WOHL, *D.R.P.* 350 808; vgl. *Merck, D.R.P.* 133 542). Oder man erhitzt Äthylschwefelsäure mit wasserfreiem Natriumsulfat oder äthylschwefelsaurem Natrium zusammen im Vakuum (E. KUH, *E.P.* 149 688 [1920]; *A.P.* 1 411 215; vgl. L. LILIENFELD, *D.R.P.* 272 339; E. V. LYNN und H. A. SHOEMAKER, *Journ. Amer. chem. Soc.* **46**, 999 [1924]). Verfahren zur Herstellung von Diäthylsulfat aus Äthylen (DAMIENS, DE LOISY und PIETTE, *F.P.* 556 145; DAMIENS, *Compt. rend. Acad. Sciences* **175**, 585 [1922]; N. V. SIDWICK, S. G. P. PLANT und BOAKE, ROBERTS & CO, LTD., *E.P.* 157 578 [1919]; vgl. *Journ. Soc. chem. Ind.* **40**, 14 T [1921]) werden z. Z. nicht ausgeführt.

Die anscheinend beste Darstellungsmethode beruht auf der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Äther. Sie ist von SCHWYZER, Alkaloide. Berlin 1927, S. 52, beschrieben. Darnach werden in einem mit Rührer, Thermometer, Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen Kolben 74 *g* wasserfreier Äthyläther gegeben und bei −8° unter Rühren 117 *g* Chlorsulfonsäure langsam hinzugefügt, indem man dafür Sorge trägt, daß die Temperatur −4° nicht überschreitet. Nach beendigter Umsetzung wird das Reaktionsprodukt vorsichtig auf dem Wasserbade erwärmt bis zur Beendigung der Entwicklung von Salzsäure. Hierauf wird der rohe Ester auf 150 *g* Eis gegossen, mit Benzol ausgeschüttelt, die Benzollösung mit Eiswasser säurefrei gewaschen, mit entwässertem Kupfersulfat getrocknet und im Vakuum bei 5−10 *mm* destilliert. Ausbeute 90−95% d. Th.

Die Verbindung ist giftig (S. WEBER, l. c.; B. RASSOW und A. BECKER, *Journ. prakt. Chem.* [2] **84**, 329 [1911]).

p-Toluolsulfosäureäthylester, $C_7H_7 \cdot SO_2 \cdot OC_2H_5$ (F. KRAFFT und A. ROOS, *B.* **26**, 2823 [1893]; **25**, 2259 [1892]). Man läßt p-Toluolsulfochlorid mit 3 Tl. absolutem Alkohol eine Woche stehen, gießt die Lösung in Eiswasser und destilliert den ausgefallenen Ester im luftverdünnten Raum. Mit weniger Zeitaufwand, aber in etwas geringerer Ausbeute erhält man ihn, wenn man 10 Tl. Chlorid mit 4,6 Tl. Alkohol 2—3^h auf dem Wasserbade erwärmt (F. ULLMANN und P. WENNER, *A.* **327**, 120 [1903]). Ausbeute 7 Tl. Über die Herstellung unter Zusatz von 30% Natronlauge s. W. RODIONOW, *Bull. Soc. chim. France* [4] **39**, 305.

Nach SCHWYZER, Alkaloide, S. 51, vermischt man 100 *g* p-Toluolsulfochlorid mit 45 *g* Äthylalkohol von 95% und läßt bei einer Temperatur von -5^0 bis höchstens 0^0 tropfenweise Natronlauge von 45—50% unter Rühren sehr langsam zufließen, bis mit Curcumapapier freies Alkali nachweisbar ist. Der Rohester wird mit Eiswasser gewaschen und mit $CaCl_2$ getrocknet.

Die Verbindung ist nicht ungiftig und erzeugt bösartige Ekzeme. *Schmelzp.* 32—33^0; Kp_{15} 173^0; D^{32} 1,1736.

p-Toluolsulfosäuremethylester, $C_7H_7 \cdot SO_2 \cdot OCH_3$, s. W. A. ISMAILSKI und B. A. RASSORENOW, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **52**, 359 [1920].

Trimethyl-phenylammonium-chlorid, $C_6H_5 - N(CH_3)_3 \cdot Cl$, wird nach SCHWYZER, Alkaloide, S. 69, durch 12stündiges Erhitzen von 10 Tl. Dimethylanilin, 4 Tl. absolutem Alkohol und 4,5 Tl. Methylchlorid im Rührautoklaven auf 100—120^0 hergestellt. Das ausgeschiedene Reaktionsprodukt wird zentrifugiert, bei 50—60^0 getrocknet und, da es sehr hygroskopisch ist, noch warm in Flaschen eingefüllt. Ausbeute 12,5—13 Tl.

1. Alkylierung von Sauerstoffverbindungen.

Bekanntlich spielt die Schwefelsäure im Ätherprozeß (s. Äthyläther) die Rolle einer Kontaktsubstanz, wie AL. WILLIAMSON (*A.* **77**, 37 [1851]; *A.* **81**, 73 [1852]) durch scharfsinnige Untersuchungen nachgewiesen hat: sie bildet mit Alkohol Äthylschwefelsäure, die mit einer neuen Menge Alkohol in Äther und regenerierte Schwefelsäure zerfällt. Man könnte also mit einer bestimmten Menge Säure beliebige Quanten Alkohol in Äther überführen, wenn sie nicht durch gewisse, in geringem Umfang, aber stetig auftretende Nebenreaktionen allmählich aufgezehrt würde (s. auch Äthyläther). Man erzielt unter Umständen mit sehr wenig Säure beste Ausbeuten, z. B. bei der Gewinnung von Amyläther (G. SCHRÖTER und W. SONDAG, *D. R. P.* 200 150). In völligem Einklang mit der Erklärung des Ätherprozesses steht die Tatsache, daß man die Schwefelsäure durch aromatische Sulfosäuren ersetzen kann (F. KRAFFT und A. ROOS, *D. R. P.* 69115; F. KRAFFT, *B.* **26**, 2829 [1893]). Als Zwischenprodukt ist dann Arylsulfosäureäthylester anzunehmen. Die Ausbeuten sind besser, weil die Arylsulfosäuren gegen die reduzierende Wirkung der Alkohole beständiger sind und leichter das Reaktionswasser abgeben. Doch hat das Verfahren keine technische Bedeutung erlangt.

Das zweite Verfahren zur Darstellung von Äthern besteht in der Umsetzung von Alkylhaloiden mit Natriumalkoholaten oder Alkoholen bei Gegenwart von Kalihydrat. Es findet Anwendung zur Gewinnung von Benzyläthyläther, Amyläther, Santaloläther, Glykoläthern, Äthylcellulose und Glycerindialkyläther u. s. w. Die Phenole werden entweder mit Halogenalkylen, alkylschwefelsauren Salzen, Toluolsulfosäureäthylester oder Dimethylsulfat alkyliert. Letzteres reagiert beim Schütteln mit einer wässerig-alkalischen Lösung des Phenols quantitativ. Die Konzentration der Lauge ist ohne großen Einfluß auf die Ausbeute. Doch verläuft die Reaktion mit 30—40%iger Lauge bedeutend schneller als mit 10%iger. Die Temperatur soll 50—60^0 nicht übersteigen. Schüttelt man z. B. 9,4 Tl. Phenol mit 50 Tl. 10%iger Natronlauge und 12 *Vol.-Tl.* Dimethylsulfat, so erhält man 10,5 Tl. Anisol, d. h. 96% d. Th. In Lösung bleibt methylschwefelsaures Natrium; dieses kann man gleichfalls der Alkylierung nutzbar machen. Man muß dann nochmals Phenol und Alkali hinzufügen und längere Zeit am Rückflußkühler kochen, um ein weiteres

Quantum Anisol zu erhalten (cf. F. ULLMANN und P. WENNER, *B.* **33**, 2476 [1901]; F. ULLMANN, *A.* **327**, 114 [1903]; C. GRAEBE, *A.* **340**, 208 [1905]). Mit Dimethylsulfat stellt man auch m-Kresolmethyläther (für Ambrette-Moschus) und β-Naphtholmethyläther (Nerolin) her.

Die Nitrophenole setzen der Alkylierung größeren Widerstand entgegen. Die Ausbeuten sind bei Anwendung wässeriger Alkalilauge nicht besonders gut, können aber bei Ausschluß von Wasser bis auf 93% steigen. Man erhitzt z. B. 30 Tl. o-Nitrophenolnatrium, das man bei 105° getrocknet hat, mit 24 *Vol.-Tl.* Dimethylsulfat und Toluol unter Rühren im Ölbad auf 110—120°, bis die Orangefärbung des Salzes verschwunden ist (F. ULLMANN, *A.* **321**, 114 [1903]). Da sich das o-Nitrophenolnatrium jedoch beim Trocknen hier und da explosionsartig zersetzt, so ist das Verfahren für den Großbetrieb nicht geeignet. In sehr bequemer Weise kann man aber Nitrophenole mit Toluolsulfosäureestern methylieren und äthylieren (W. A. ISMAILSKI und B. A. RASSORENOW, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **52**, 359 [1920]). Im großen alkyliert man o-Nitrophenol besser in alkoholischer Lösung mit Halogenmethyl unter Druck bei Gegenwart von Ätznatron. Zweckmäßiger wird die Verbindung überhaupt durch Umsetzung von o-Chlornitrobenzol mit methylalkoholischer Natronlauge gewonnen. Über technische Einzelheiten s. unter Brenzcatechin den Abschnitt Guajacol. p-Nitrophenetol erhält man in einer Ausbeute von 65—70% d. Th., wenn man 120 Tl. p-Nitrophenolnatrium mit 800 Tl. Alkohol, 75 Tl. Äthylbromid und 25 Tl. Soda 10^h unter Rückfluß kocht. Nach einem neueren Verfahren von *Aussig* werden 250 Tl. p-Nitrochlorbenzol mit einer Lösung von 25 Tl. Kupferchlorid in 2500 Tl. Alkohol, 10 Tl. Glycerin, 100 Tl. Natriumhydroxyd im Autoklaven auf 100° erhitzt.

Die Überführung des Morphins in seinen Methyläther, das Kodein, welches physiologisch wertvoller als das Ausgangsmaterial ist, ist Gegenstand einer ganzen Anzahl von Patenten geworden, in denen so ziemlich alle bekannten Alkylierungsmittel Verwendung fanden. Jetzt stellt man das Heilmittel anscheinend ausschließlich mit Hilfe quaternärer Ammoniumbasen her (C. H. BOEHRINGER und SOHN, *D. R. P.* 247 180 sowie SCHWYZER, Alkaloide, S. 69). Diese gehen bei dem Prozeß in tertiäre Basen über, während der abgespaltene Alkohol die Alkylierung der *OH*-Gruppe übernimmt.

Naphthole sind reaktionsfähiger als Phenole und lassen sich deshalb mit Alkoholen bei Gegenwart einer Mineralsäure (L. GATTERMANN, *A.* **244**, 73 [1882]; O. N. WITT und F. SCHNEIDER, *B.* **34**, 3173 [1901]) leicht veräthern. Man erhitzt z. B. 25 Tl. Naphthol mit 5 Tl. Methylalkohol und 10 Tl. *konz.* Schwefelsäure 4^h im Ölbad auf 125°, indem man den Druck durch Einschaltung einer kleinen Quecksilbersäule erhöht, oder mit Alkohol auf 140°. Die Ausbeute ist nach GATTERMANN fast quantitativ, läßt aber nach WITT und SCHNEIDER zu wünschen übrig. Die beiden letztgenannten Autoren ziehen deshalb die Alkylierung mit Kaliumäthylsulfat vor. Die Trennung der Äther von unverändertem Ausgangsmaterial gelingt durch Behandlung mit Natronlauge nur unvollkommen. Nach diesen beiden Verfahren wird auch β-Naphtholäthyläther (Bromelia) dargestellt.

In den Oxyanthrachinonen ist die Methylierung der Hydroxyle erschwert, wenn sie einer Ketongruppe benachbart sind, so daß man zu völlig methylierten Körpern nur auf Umwegen gelangt, direkt aber nur durch Einhaltung besonderer Vorsichtsmaßregeln. Man muß nämlich die Alkalisalze der Oxyanthrachinone unter Ausschluß von Wasser, ev. unter Zusatz säurebindender Mittel mit Dimethylsulfat oder p-Toluolsulfosäureester erhitzen (*M. L. B., D. R. P.* 243 649).

Die Methylierung von Oxyaldehyden bietet in mehrfacher Hinsicht Interessantes. Aus Protocatechualdehyd entsteht Vanillin in sehr reiner Form und guter Ausbeute, wenn man ihn mit Dimethylsulfat und Soda statt der sonst üblichen Natronlauge schüttelt. Man muß die Reaktion durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende führen (R. SOMMER, *D. R. P.* 122 851).

Methyläthersalicylsäure (C. GRAEBE, *A.* 340. 209 [1905]) kann sowohl mit methylschwefelsaurem Natrium wie mit Dimethylsulfat gewonnen werden. Am besten ist eine Kombination beider Methoden. Ausbeute 82% der angewendeten Säure. Äthylsalicylsäure wird mittels Äthylchlorids erhalten. Man erwärmt die Substanzen mit verdünnt alkoholischem Natron unter Druck 6^h auf 120° und trennt die äthylierte Säure durch ihr leicht lösliches Kalksalz von der Salicylsäure, deren basisches Kalksalz unlöslich ist. Ausbeute 80—85% d. Th.

Schließlich sei noch ein typisches Beipiel, wie man die technische Alkylierung eines sulfurierten Azofarbstoffes durchführt, angegeben.

Ausgangsmaterial ist der aus Tolidin mit β-Naphthylamindisulfosäure R und Phenol entstehende Farbstoff. 65 *kg* desselben werden mit 250 *l* Wasser, 12 *kg* Natronlauge (40°*Be*), 5 *kg* Soda, 250 *kg* Alkohol und 15 *kg* Äthylbromid 5—6^h auf 100° erwärmt. Es resultiert Congo-Orange R (*Agfa, D. R. P.* 52328). In ähnlicher Weise gelangt man zum Diaminscharlach B (*Cassella, D. R. P.* 54084) und erhält Chrysophenin und Diamingoldgelb aus den entsprechenden hydroxylhaltigen Farbstoffen (*Leonhardt, D. R. P.* 42466). Durch diese Alkylierung wird bekanntlich die Alkali- und Seifenbeständigkeit der Farbstoffe wesentlich erhöht.

Anhangsweise sei auf die Methylierung der Thiosalicylsäure hingewiesen (*M. L. B., D. R. P.* 203 882), desgleichen auf die Alkylierung des Schwefelwasserstoffes. Sie wird mit alkylschwefelsauren Salzen oder Alkylhalogeniden durchgeführt und erzeugt Mercaptane und Sulfide (s. Äthylsulfhydrat und Äthylsulfid).

2. *Alkylierung von Stickstoffverbindungen.*

Über die technische Herstellung aliphatischer Amine, s. Alkylamine, Bd. I, 233, und der Alkylaniline, s. Anilin, Bd. I, 473. Das wenige, was noch über die Alkylierung von Stickstoffverbindungen zu sagen ist, soll an dieser Stelle Platz finden.

In der Fettreihe ist noch die Anlagerung von Halogenalkylen an tertiäre Basen zu erwähnen. Am leichtesten, meist ohne äußere Erwärmung, lagern sich Dimethylsulfat und Methyljodid an, während Alkylbromide zweckmäßig mit der Base gelinde erwärmt werden. Als Lösungsmittel dienen Alkohol, Chloroform und Äther. Aus den Verbindungen der Basen mit Alkylsulfaten entstehen durch Umsetzung mit Alkalibromid die Alkylbromide. Fabrikatorisch stellt man Allylsenföl durch Einwirkung von Allylbromid auf Kaliumrhodanat her. Es entsteht hierbei primär Allylrhodanid, das sich in der Hitze in Allylsenföl umlagert. Eine ganze Anzahl komplizierter Ammoniumbasen der Fettreihe sind zur Darstellung von Isopren und analogen Kohlenwasserstoffen vorgeschlagen, indem man sie nach dem HOFMANNschen Verfahren abbaut. Zahlreiche Halogenalkylate von Alkaloiden haben therapeutische Anwendung gefunden. Erwärmt man 100 *g* fein gepulvertes Morphin mit 500 *g* absolutem Alkohol und 40—50 *g* Methylbromid 8—12^h auf 40—50°, so scheidet sich das schwer lösliche Morphinmethylbromid ab (*Riedel, D. R. P.* 165 898). In ganz ähnlicher Weise gewinnt man Kodeinmethylbromid, Atropinmethylnitrat u. a. m.

Die Alkylierung eines aromatischen Amins mittels Alkohols und Schwefelsäure ist ein Gegenstück zum Ätherprozeß. Es findet keine einfache Wasserentziehung statt, sondern Zwischenbildung von Alkylschwefelsäure. Deshalb braucht man weit weniger als die berechnete Menge Säure zur Durchführung des Prozesses. Leichter als die Sulfate und Chlorhydrate reagieren die Bromhydrate mit den Alkoholen, von denen man etwas mehr als die berechnete Menge anwendet. (W. STÄDEL, *D. R. P.* 21241). Dieses Verfahren eignet sich besonders zur Alkylierung höherer Homologen des Anilins. Für die des letzteren ist es nicht empfehlenswert. Nach einem Patent von *Knoll* (250 236) gibt Anilin, mit Methylalkohol bei Gegenwart von Jod erhitzt, quantitativ Dimethylanilin; jedoch dürfte das Verfahren technisch kaum ausgeführt werden.

Dimethylsulfat hat den großen Vorzug vor den andern Alkylierungsmitteln, daß es seines hohen *Kp* wegen in offenen Gefäßen in Reaktion gebracht werden kann, daß es äußerst energisch einwirkt und im allgemeinen gute Ausbeuten liefert. Es wird aber technisch wohl kaum für die Herstellung von einfachen aromatischen primären oder sekundären Basen angewendet. Dasselbe dürfte für die p-Toluolsulfosäureester gelten, die nach dem *D. R. P.* 112 177 (*M. L. B.*) mit aromatischen Aminen unter Bildung der toluolsulfosauren Salze der Alkylamine in Reaktion treten (vgl. hierzu Z. FÖLDI, *B.* **55**, 1535 [1922]). Für negativ substituierte Amine dagegen dürften die beiden Verfahren sich eignen.

So gibt m-Nitranilin mit Dimethylsulfat je nach den angewendeten Mengen Mono- oder Dimethyl-m-nitranilin (F. ULLMANN, *A.* **327**, 111 [1903]) in einer Ausbeute von 50—66% d. Th.

Man trägt in 10 Tl. (1,5 *Mol.*) auf 140° erwärmtes Dimethylsulfat 7 Tl. m-Nitranilin langsam ein, indem man die Temperatur von 140—150° beibehält. Nach Beendigung der Reaktion löst man die orangegelbe Masse in Wasser, säuert mit Salzsäure an und fällt mit Natriumnitrit m-Nitronitrosomethylanilin aus. Bringt man 24 Tl. Dimethylsulfat und 12 Tl. Nitranilin bei 150—164° zusammen, so gewinnt man m-Nitrodimethylanilin, das man aus der alkalisch gemachten Mischung mit Wasserdampf übertreibt.

Gleich den aromatischen Aminen kann man auch deren Carbonsäuren nach demselben Verfahren alkylieren. Methylanthranilsäure, deren Methylester ein geschätzter Riechstoff ist, wird am einfachsten aus Anthranilsäure mit Dimethylsulfat erhalten (R. WILSTÄTTER und W. KAHN, *B.* **37**, 408 [1904]; J. HOUBEN und W. BRASSERT, *B.* **39**, 3233 [1906]). Man löst 137 Tl. Säure mit 215 Tl. 20%iger Natronlauge und 250 Tl. Wasser, kühlt stark ab und schüttelt einige Zeit mit 130 Tl. Dimethylsulfat. Methylanthranilsäure fällt in einer Ausbeute von 80% aus. Ersetzt man die Lauge durch Soda, so wird die methylierte Säure reiner, die Ausbeute etwas geringer.

Die Alkylierung fertiger basischer Farbstoffe, mit der meist eine Vertiefung der Nuance verbunden ist, wird bei weitem nicht so oft vorgenommen wie ihre Darstellung aus alkylierten Ausgangsmaterialien. HOFMANNS Violett, Violett 5 R, wird z. B. wie folgt hergestellt:

1 Tl. Rosanilin, 20 Tl. Alkohol, 6 Tl. Äthylchlorid und 4 Tl. gelöschter Kalk werden (nach WOLFRUM) 5h im Drehautoklaven auf 90—100° erhitzt, dann wird der Alkohol vollständig abdestilliert, der Rückstand in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Kochsalz unter teilweiser Neutralisierung der überschüssigen Säure das Monochlorhydrat des Farbstoffs ausgesalzen.

Benzylviolett (Violett 6 B; O. FISCHER und G. KÖRNER, *B.* **16**, 2910 [1883]; O. MÜHLHÄUSER, *Dinglers polytechn. Journ.* **270**, 179 [1888]) enthält neben Hexamethylpararosanilin Pentamethylbenzylrosanilin.

In 25 *kg* 96%igen Alkohol trägt man 30 *kg* gepulvertes Methylviolett ein und bringt es durch $^1/_2$stündiges Kochen in Lösung. Dann läßt man auf 60° abkühlen, versetzt mit 18 *kg* Benzylchlorid und rührt $^1/_2$h um. Hierauf läßt man 24 *kg* Natronlauge (31° *Bé*) zufließen, erwärmt 4h auf 80°, neutralisiert mit 3 *kg* Salzsäure (*D* 1,18), filtriert und salzt den Farbstoff aus.

Die Anlagerung von Alkyljodiden und -bromiden an aromatische tertiäre Basen geht meist unter erheblicher Wärmeentwicklung vor sich, so daß man gut tut, die Einwirkung durch Kühlung oder ein Verdünnungsmittel zu mäßigen. Noch energischer reagieren Dimethylsulfat und p-Toluolsulfosäureester. Es ist unbedingt nötig, daß bei diesem Prozeß alle Materialien absolut trocken sind. Andernfalls bildet sich z. B. aus Dimethylsulfat Methylschwefelsäure, die einen Teil der Base bindet und dadurch der Methylierung entzieht. Deshalb ist es angebracht, sie mit einem passenden Lösungsmittel — hierzu ist häufig Nitrobenzol geeignet — aufzukochen, bevor man das Alkylierungsmittel zusetzt.

Unter den Azofarbstoffen, welche aus Ammoniumbasen erzeugt werden, waren die Janusfarben von Wichtigkeit. Als Ausgangsmaterial kommen besonders m-Aminophenyltrimethylammonsalze in Betracht. Man erhält sie, wenn man m-Nitranilin erschöpfender Methylierung unterwirft und dann reduziert, oder indem man Trimethylphenylammon nitriert und reduziert (W. STÄDEL und H. BAUER, *B.* **19**, 1940 [1886]; *M. L. B., D. R. P.* 87997).

Die Verbindungen der Chinolinbasen mit Alkyljodiden haben ein gewisses technisches Interesse, weil sie zur Herstellung der Cyanine gebraucht werden.

Chinolinmethyljodid: Man erwärmt die Bestandteile in Benzollösung, Chinolinäthyljodid: Man erhitzt 41,6 Tl. Base und 50 Tl. Äthyljodid 10′ lang auf dem Wasserbade (A. MIETHE und G. BOOK, *B.* **37**, 2009 [1904]). Ausbeutung etwa 70% d. Th. Ganz ebenso gewinnt man Chinaldinäthyljodid. Diejenigen Chinolinbasen, die mit Dimethylsulfat energisch reagieren, werden in den auf 100° erwärmten Ester, dessen Menge die berechnete etwas übersteigen soll, langsam eingetropft oder eingerührt. Die Temperatur soll 110° nicht übersteigen. Ein Verdünnungsmittel ist bei dieser Arbeitsweise nicht nötig. Bis zur Beendigung der Reaktion muß man 25—30′ erhitzen. (H. DECKER, *B.* **38**, 1147 [1905]). Die bekanntesten Cyanine sind Äthylrot, Orthochrom T und Pinachrom. Vielen Chinolinen mangelt die Fähigkeit, sich mit Methyljodid zu vereinigen („inerte Basen", H. DECKER, *B.* **24**, 1984 [1891]; *B.* **38**, 1144 [1905]).

Die Vereinigung von Acridinen mit Dimethylsulfat macht keine Schwierigkeit. Nitrobenzol ist das zweckmäßigste Verdünnungsmittel. Es ist sehr bemerkenswert, daß freie Aminogruppen im Moleküle bei diesem Arbeitsverfahren nicht von dem Ester angegriffen werden, ihr Schutz durch Einführung von Acetylgruppen also nicht erforderlich ist (F. ULLMANN, *A.* **327**, 117 [1993]; derselbe und A. MARIC, *B.* **34**, 4313 [1901]).

$$NH_2-C_6H_3{<}{}^{CH}_{N}{>}C_6H_3-NH_2 + (CH_3)_2SO_4 = NH_2-C_6H_3{<}{}^{CH}_{N(CH_3)(O\cdot SO_2\cdot CH_3)}{>}C_6H_3-NH_2$$

Antipyrin wird im großen aus technischem Pyrazolon mittels Methylchlorids dargestellt.

Alkylierungen von Verbindungen mit einer sauren Imidgruppe werden selten im großen vorgenommen. Die Alkylierung des Acetanilids, mit deren Hilfe man zu reinen sekundären aromatischen Basen gelangt, hat nur wissenschaftliches Interesse (P. HEPP, *B.* **10**, 327 [1877]; A. PICTET, *B.* **20**, 3423 [1887]). In einer großen Anzahl von Patenten wird die Methylierung der Harnsäure beschrieben. Methylhaloide, methylschwefelsaures Natrium u. s. w. werden mit der Verbindung bei Gegenwart von Alkalilauge, die in großer Verdünnung angewendet wird, unter Druck auf etwa 100° erwärmt. Bedingung zur Erzielung guter Ausbeuten ist energisches Durchschütteln der reagierenden Stoffe. Die alkylierten Harnsäuren dienen zur Fabrikation von Coffein und anderen Heilmitteln.

Wie von Acylanilinen, so kann man auch von Acylsulfoanilinen ausgehen, wenn man reine sekundäre Basen darstellen will (O. HINSBERG, *B.* **23**, 2963 [1890]). Schüttelt man beispielsweise Anilin mit Natronlauge und p-Toluolsulfochlorid, so erhält man eine Lösung von p-Toluolsulfoanilid, die man direkt mit Dimethylsulfat weiter behandelt. Es fällt Toluolsulfomethylanilid aus, das man mit mäßig verdünnter Schwefelsäure spaltet (F. ULLMANN, *A.* **327**, 110 [1903]; O. N. WITT und D. ÜRMÉNYI, *B.* **46**, 296 [1913]). Doch wird auch dieses Verfahren praktisch nicht angewendet.

3. *Alkylierung von Kohlenstoffverbindungen.*

Sie unterscheidet sich prinzipiell in nichts von der der Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen. Es kommen dieselben Alkylierungsmittel und dieselben Verfahren zur Anwendung. Die Operation gelingt besonders leicht, wenn man in eine Methylengruppe, die an negativen Atomkomplexen haftet, Alkyle einführen will. So braucht nur an die Darstellung von Diäthylmalonester erinnert zu werden, mit dessen Hilfe Veronal dargestellt wird. Man behandelt Malonester mit 1 *Mol.* alkoholischem Natron und 1 *Mol.* Äthylhaloid und wiederholt den Prozeß nochmals (M. CONRAD, *A.* **204**, 138 [1900]). In ähnlicher Weise gelingt es, Monoäthylbarbitursäure in Diäthylbarbitursäure überzuführen (Gebrüder v. NIESSEN, *D. R. P.* 144432) und Diäthylsulfonmethylmethan in Sulfonal (*Bayer, D. R. P.* 49073).

Von Bedeutung sind CLAISENS Synthesen von Allylverbindungen. Die aus Natriumphenolaten und Allylbromid in alkoholischer Lösung leicht erhältlichen Phenolallyläther lagern sich bei der Destillation derart um, daß die Allylgruppe in den Kern des Phenols, u. zw. vorzugsweise in die o-Stellung zum Hydroxyl wandert. Mit dem erhaltenen Allylphenol kann man denselben Prozeß dann wiederholen

Unter Umständen gelingt es sogar, sukzessive 3 Allylgruppen in das Phenol einzuführen (*B.* **45**, 3157 [1912]; *A.* **401**, 21 [1913]; **418**, 69 [1919]; *Ztschr. angew. Chem.* **36**, 478 [1924]). Das Verfahren hat eine Synthese des Eugenols (CLAISEN, KREMERS, *A.* **418**, 113 [1919]), des Elemicins (MAUTHNER, *A.* **414**, 250 [1918]) ermöglicht. Es ist anzunehmen, daß es auch für technische Herstellung von Allylverbindungen, besonders Riechstoffen, Wichtigkeit erlangt.

Acetonitril kann sehr glatt durch Behandlung von Kaliumcyanid mit Dimethylsulfat gewonnen werden.

Schließlich sei noch die Kernmethylierung aromatischer Basen erwähnt (A. W. HOFMANN und C. A. MARTIUS, *B.* **4**, 743 [1871]). Erhitzt man Anilinchlorhydrat mit Methylalkohol unter Druck auf 300–350°, so wandern Methylgruppen in den Benzolkern. Man gelangt zu p- und o-Toluidin, m-Xylidin, Mesidin u. s. w. Technisch wertvoll ist die Gewinnung von Pseudocumidin aus Handelsxylidin, dessen Gehalt an p-Verbindung der Träger der Reaktion ist. Die Isolierung des Pseudocumidins erfolgt mittels des Nitrates (*Agfa, D. R. P.* 22265). *G. Cohn.*

Allional (F. HOFFMANN-LA ROCHE & Co., A. G., Basel), im Ausland Allonal, Molekülverbindung von Allylisopropylbarbitursäure und Phenyl-dimethyl-dimethylaminopyrazolon mit Zusatz einer geringen Menge der letzten Komponente. Schwach gelbliches, bitter schmeckendes Pulver, *Schmelzp.* 92–93°, in Wasser schwer löslich. Tabletten à 0,16 *g*, bei Schlaflosigkeit zur Schmerzbekämpfung. Darstellungsverfahren angemeldet: H. 87562 IV/12 p durch Zusammenschmelzen der Komponenten im Verhältnis 1 : 1. *Dohrn.*

Allisatin (*Sandoz*), an aktive Kohle gebunden, wirksame Bestandteile von Allium sativum (Knoblauch), *D. R. P.* 432 053. Gegen Darmkatarrhe und gewisse Magen- und Darmstörungen. *Dohrn.*

Allotropin (DR. MASCHKE, Köln), Hexamethylentetraminphosphat mit geringem Zusatz an Hexamethylentetramin. Weißes, in Wasser lösliches, krystallinisches Pulver. Blasendesinfiziens, auch bei alkalischem Harn. *Dohrn.*

Allylalkohol, $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot OH$, wurde zuerst von AUG. CAHOURS und A. W. HOFMANN dargestellt (*A.* **102**, 285 [1857]). Er ist eine bewegliche, stechend riechende Flüssigkeit, die sich mit Wasser in allen Verhältnissen mischt. Er ist mit leuchtender Flamme brennbar. Kp_{760} 96,7°; D^{15}_{15} 0,8573. Man gewinnt ihn am zweckmäßigsten durch Einwirkung von Oxalsäure auf Glycerin. Bei dieser Reaktion entsteht durch Zersetzung der Oxalsäure Ameisensäureglycerinester $HO\cdot CH_2\cdot$ $\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot COH$, der bei genügend hoher Temperatur in Kohlensäure, Wasser und Allylalkohol zerfällt (B. TOLLENS, *A.* **156**, 142 [1870]; derselbe und A. HENNINGER, *A.* **156**, 135 [1870]; G. MÜNDER und B. TOLLENS, A. **167**, 222 [1873]; cf. A. BIGOT, *Ann. Chim.* [6] **22**, 464 [1891]).

Man erhitzt 500 *g* Glycerin mit 500 *g* wasserfreier Oxalsäure im Vakuum auf 100°, bis nichts mehr überdestilliert; dann steigert man bei gewöhnlichem Druck die Temperatur bis auf 220–225°. Es destilliert ein Gemisch von Allylalkohol und Ameisensäureallylester über. Den Rückstand füllt man mit Glycerin auf 500 *g* auf, fügt 500 *g* Oxalsäure hinzu, erhitzt wiederum und wiederholt diese Operation 4–5mal. Das Destillat läßt man zur Verseifung des Esters 12h mit Natronlauge stehen, destilliert dann den Allylalkohol über, entwässert ihn mit geglühtem Kaliumcarbonat und rektifiziert ihn. 500 *g* Glycerin liefern 150 *g* reinen Allylalkohol (F. D. CHATTAWAY, *Journ. chem. Soc. London* **107**, 407 [1915]; s. auch S. COFFEY und F. WARD, *Journ. chem. Soc. London* **119**, 1301 [1921]). Da jetzt Oxalsäure aus Ameisensäure gewonnen wird, so hat ein Verfahren von A. KÖHLER (*Bull. Soc. chim. France* [4] **13**, 1103 [1913]), das durch Erhitzen von Glycerin mit hochprozentiger Ameisensäure gute Ausbeuten an Allylalkohol liefert, wohl erhöhte Bedeutung.

Über die Gewinnung von Allylalkohol durch Oxydation von Petroleum, s. *Journ. Ind. engin. Chem.* **18**, 1020 [1926].

Für viele Zwecke genügt die Verwendung eines unreinen Produktes. Dieses gewinnt man vorteilhaft aus rohem Holzgeist, der bis 0,2% Allylalkohol enthält (M. GRODZKI und G. KRÄMER, *B.* **7**, 1492 [1874]). Die Fraktion 80–100° besteht zur Hälfte aus ihm, und der technische Allylalkohol dürfte aus rohem Holzgeist gewonnen sein.

Allylalkohol dient zur Gewinnung von Salicylsäureallylester (*Agfa, D.R.P.* 244 208) und Zimtsäureallylester. Das aus Allylalkohol leicht erhältliche Allylbromid (s. Bd. I, 237) dient zur Einführung der Allylgruppe in organische Verbindungen. So z. B. zur Herstellung von Allylisothiocyanat, $CH_2:CH.CH_2.N:CS$, dem künstlichen Senföl, zur Gewinnung des Allylthioharnstoffes, der als Thiosinamin in der Photographie Verwendung findet, $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. Neuerdings sind mehrfach Heilmittel, welche die Allylgruppe enthalten, dem Arzneischatz einverleibt worden (Dial, s. d.). Durch Hydrierung (mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickelformiat als Katalysator) geht Allylalkohol in Propylalkohol über (FETTINDUSTRIE-GESELLSCHAFT M. B. H., *D. R. P.* 329 471). *G. Cohn.*

Aloin, Barbaloin (*Merck*), wirksames Prinzip der Barbadosaloe. Gelbe, in heißem Wasser und Alkohol lösliche Krystalle. Abführmittel. *Dohrn.*

Alpakawolle (Alpaka, Alpako) ist die Haarbekleidung verschiedener Huftiere, die eine Zwischenstellung zwischen dem Schaf und dem Kamel einnehmen und als Schafkamel oder Kamelschaf (Auchenia) zu bezeichnen sind. Man unterscheidet verschiedene Formen: den Guanako (A. Huanaco H. Sm.), die Vicuna (A. Vicugna Desm.), das Lama (A. Lama Desm.) und den Pako oder Alpako (A. Pacos Tschudi). Letzterer wird in den Kordilleren von Peru und Chile in großen Herden gehalten und seine Wolle durch Schur gewonnen. Das Vließ wiegt 3–4 *kg*, ist aber sehr ungleichmäßig und muß wie das Vließ des Schafes sortiert werden. Das Alpakahaar ist mitunter weiß und grau, meistens schwarz; es ist leicht gewellt, besitzt große Elastizität, aber geringe Filzfähigkeit und hat seidenartigen Glanz. Die Länge erreicht bei der alljährlichen Schur 10–20 *cm*, die Dicke beträgt 0,02–0,03 *mm*.

Die Industrie der Alpaka stand schon bei den Inkas auf hoher Stufe; die Alpakawolle wird jetzt noch im Heimatlande zu Geweben, Teppichen, Decken u. s. w. verarbeitet; außerdem wird sie exportiert. Ihre Verarbeitung erfolgt seit 1830 in England, hauptsächlich in der Bradforder Gegend (von Sir TITUS SALT eingeführt), erst später auch auf dem Festlande. Die Spinnerei der Faser geschieht in ähnlicher Weise wie diejenige der Wolle, öfters wird sie mit Kammgarn oder Mohair, auch mit Baumwolle verarbeitet.

Der unter dem Namen Alpaka bekannte Stoff hat Leinwandbindung und besitzt baumwollene Kette mit Alpakaschuß.

Von der Vicuna stammt die Vigognewolle, die feine Gewebe liefert, allerdings aber nur in beschränkter Menge zur Verfügung steht. Das gewöhnlich als Vigogne bezeichnete Garn ist eine Mischung von $^4/_5$ Schafwolle mit $^1/_5$ Baumwolle.

Literatur: E. L. BAKER, Textile Colorist 1887, 68 ff. *E. Grandmougin.*

Alpakka, s. Neusilber.

Alphanolfarbstoffe (*I. G.*) sind saure Azofarbstoffe für Wolle und Halbwolle; sie werden schwach sauer, am besten mit Ammonacetat gefärbt; sie sind licht- und ziemlich walkecht und dienen besonders für Strickgarn- und auch im Kammzugdruck. Hierhin gehören: Alphanolblau BR extra, GN, 5 RN (1908); -braun B, R (1908); -echtgrau B (1921); -gelbbraun G (1921) und -schwarz BG, 3 BN, KWAN und R (1907). Alphanolschwarz B, s. nebenstehende Formel.

N=N, $C_6H_5\cdot HN$, SO_3H, SO_3H, N=N

Ristenpart.

Alsol (ATHENSTÄDT & REDEKER, Hemelingen), Aluminium acetico-tartaricum. Man erhält das Präparat, wenn man 100 Tl. frisch bereiteten Liquor Aluminii acetici *(D.A.B.)* mit 3,5 Tl. Weinsäure auf dem Wasserbade bis zur Salzhaut unter Umrühren eindampft und dann auf Glasplatten bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur trocknet. Weiße, krystallähnliche, gummiartige Stücke, langsam in gleichen Gewichtsteilen kalten Wassers löslich mit saurer Reaktion

Liquor Alsoli ist eine 50%ige Lösung des Alsols. Als Adstringens anzuwenden wie die essigsaure Tonerdelösung. Im Handel ist ferner Alsol-Streupulver, Unguentum Alsoli 10%, sowie Acetonal-Hämorrhoidalzäpfchen, die 2% Alsol in Kakaobutter und 10% Salicylsäureester des Acetonchloroforms (tert. Trichlorisobutylalkohol) enthalten. *Dohrn.*

Altannol (CHEM. WERKE RUDOLSTADT, G. M. B. H.), Additionsverbindung von Tannin und basisch essigsaurer Tonerde. Nach *D. R. P.* 313 606 gewonnen, indem basisches Bleiacetat mit Tannin in wässeriger Lösung geschüttelt wird. *Dohrn.*

Alt-Tuberkulin, s. Serumherstellung.

Aluminium, *Al*, Atomgewicht 26,97, ist in reinem Zustande ein silberweißes, weniger rein etwas bläuliches glänzendes Metall von faserigem Gefüge. Wird es aber leicht überhitzt und langsam erkalten gelassen, so krystallisiert es in regulären Oktaedern, die auch an der Oberfläche von Gußbarren in dendritisch verästelter Zeichnung auftreten. Seine Eigenschaften hängen außerordentlich von seiner Reinheit ab. Das reinste bisher dargestellte Aluminium hat 99,983% *Al*, das technisch herzustellende Reinaluminium enthält noch *Si*, *Fe*, *Cu* neben 99,6% *Al*. Auf letzteres beziehen sich meist die nachstehenden Angaben, doch ist zu beachten, daß die Eigenschaften noch erheblich beeinflußt werden durch die vorausgehende mechanische oder thermische Behandlung (Hämmern, Walzen, Ausglühen, langsame oder rasche Abkühlung).

Das Aluminium ist härter als Zinn und Zink, aber weicher als Kupfer, Härte 2,9 (MOHSsche Härteskala). Es schmilzt bei 658° und siedet bei 1800°. Schon unterhalb seines *Schmelzp.* erweicht es und geht kurz vor dem Schmelzen in einen grießig breiartigen Zustand über. Das *spez. Gew.* des gegossenen Aluminiums beträgt 2,64, des gewalzten 2,68 und des gezogenen 2,70. Je reiner, umso zäher ist Aluminium und umso widerstandsfähiger gegen Bruchbeanspruchung. Sinkt sein Gehalt unter 98%, so wird es spröde.

Das Wärmeleitungsvermögen ist 0,343 bei 0°, 0,362 bei 100°, somit ungefähr $^1/_2$mal so groß wie das des Kupfers (0,723), aber doppelt so groß wie das des Schmiedeeisens (0,167). Der lineare Ausdehnungskoeffizient für 20—100° ist 0,00231 (Kupfer 0,0017, Eisen 0,0012, Zink 0,0030). Die spezifische Wärme (Wasser = 1) ist 0,22 bei 50—150°, 0,28 bei 550—650° und ist somit sehr hoch gegenüber anderen Metallen (Kupfer und Zink 0,094, Eisen 0,114), d. h. Aluminium braucht mehr Wärmezufuhr, um eine gewisse Temperatur zu erlangen, bleibt aber dann entsprechend länger warm. Die latente Schmelzwärme des Aluminiums beträgt 92,4 *Cal.*, ist somit ebenfalls hoch gegenüber anderen Metallen; denn die latente Schmelzwärme des Kupfers ist beispielsweise 41 *Cal.* Aluminium braucht somit trotz seines niedrigen *Schmelzp.* mehr Wärme zum Schmelzen als Kupfer und Kupferlegierungen; einmal geschmolzen, bleibt es aber auch länger flüssig als andere Metalle; es ist dies beim Schmelzen und Vergießen wohl zu beachten. Der elektrische Leitungswiderstand von 99%igem Aluminium in Form von hartgezogenem Draht ist 29,0 Ohm je 1 *km* und *mm*² bei 15° (*Fe* 121 und *Cu* 17), das Leitungsvermögen somit 33,9 oder ungefähr 60% von dem des hartgezogenen Kupferdrahtes (57—58). Der elektrische Temperaturkoeffizient für 1° ist 0,00392.

Hinsichtlich seiner mechanischen Eigenschaften ist zunächst eine große Dehnbarkeit und Hämmerbarkeit hervorzuheben. Es kann zu sehr feinem Draht ausgezogen werden und steht hinsichtlich der Hämmerarbeit gleich nach Gold; es kann zu den dünnsten Blechen ausgewalzt und zu Blättern fast so dünn wie Blattgold ausgehämmert werden (vgl. Blattmetalle).

Die Festigkeitseigenschaften wechseln wie bei jedem Metall mit der Art der Bearbeitung und dem Querschnitt. Sie hängen insbesondere auch sehr von der Reinheit des Metalls ab. Für reinstes gegossenes Hüttenaluminium ist die Bruch-

grenze 6—7 *kg mm*² (gegen 16 des Kupfers); Aluminium von 99,4% Reingehalt hat geglüht 9 *kg/mm*² Zugfestigkeit und 30—40% Dehnung. Durch Walzen, Schmieden oder Ziehen steigt die Festigkeit auf 20 *kg/mm*², die Dehnung sinkt aber von 25% bis auf 2%. Der Elastizitätsmodul ist für *Al* 6300—7500 *kg/mm*², für *Cu* 10 000—13 000.

Zusätze anderer Metalle, wie Kupfer, Magnesium, Zink, Silicium, verbessern ohne beträchtliche Erhöhung des *spez. Gew.* die Festigkeitseigenschaften, allerdings mehr oder weniger auf Kosten der chemischen Widerstandsfähigkeit. In der elektrochemischen Spannungsreihe steht Aluminium mit —1,28 *V* über dem Magnesium, aber unter dem Zink (—0,76).

Chemische Eigenschaften. An atmosphärischer Luft verliert das Aluminium seinen Glanz, indem es sich mit einer hauchdünnen Oxydschicht überzieht, hält sich aber alsdann recht gut. Beim Erhitzen oxydiert es sich oberflächlich (in kompaktem Zustand) in Sauerstoffgas, in feinpulverigem Zustand jedoch verbrennt es rasch mit starkem weißen Glanz. Während Wasserdampf auch bei hoher Temperatur ohne Einfluß ist, greifen Trink- und Gebrauchswässer Aluminium, namentlich eisenhaltiges, an, besonders stark in Gegenwart von Spuren anderer Metalle (*Hg, Cu, Fe* u. a.) oder in Berührung damit (Bildung eines galvanischen Elements). In Salzsäure hält sich reinstes Aluminium wochenlang blank, gewöhnliches Hüttenaluminium wird rasch gelöst; es löst sich auch in starker Schwefelsäure, hauptsächlich beim Erwärmen. In Salpetersäure überzieht sich das Aluminium mit einer oxydischen Schutzschicht (wird passiv) und bleibt dann unverändert. Es wird von alkalischen Stoffen stark angegriffen; besonders lösen es Kali- und Natronlauge unter heftiger Wasserstoffentwicklung, weniger Ammoniak. Salzlösungen greifen es an, aus Lösungen der Salze der Schwermetalle fällt es diese aus. Besonders bemerkenswert ist die große Widerstandsfähigkeit des Aluminiums gegen die ätherischen Öle, Alkohol, Benzol, Citronensäure, *konz.* Essigsäure, Formaldehyd, Acetaldehyd, Ketone wie Aceton, Öle, Paraffin, Wasserstoffsuperoxyd, Zuckerlösungen; für Weinsäure ist es nur in der Kälte, für Phenole nicht zu verwenden[1]. Bedeutungsvoll ist im Gebrauch das Auftreten örtlicher Angriffe (Korrosion). Aluminium wird nämlich stark beeinflußt durch mechanische und thermische Vorbehandlung, wodurch sich sein Gefüge ändert und bei nicht ganz reinem Metall Umsetzungen und Ausscheidungen stattfinden, die sich in elektrochemischen Wirkungen äußern. Letztere lassen sich in einigen Fällen durch geeigneten Oberflächenschutz (Anstriche, Metallüberzüge u. a.) verhüten. Trockene Halogene greifen Aluminium in der Kälte kaum an. Es ist ein kräftiges Reduktionsmittel; in wässeriger Lösung wirkt es als solches, vorzüglich in Verbindung mit Quecksilber (als Amalgam oder „aktiviertes Aluminium“, s. Reduzieren). Mit Metalloxyden gemischtes Aluminiumpulver macht beim Erhitzen unter großer Wärmeentwicklung die betreffenden Metalle: *Fe, Cu, Mn, Cr, Ur, Zr* u. a. frei (s. Aluminothermie, Bd. **I**, 317).

Geschichtliches. Aluminium ist in seinen Verbindungen das verbreitetste Metall auf der Erde und nächst Sauerstoff und Silicium sogar das verbreitetste Element. Trotzdem ist es in der Reihe der Nutzmetalle das jüngste; denn bei seinem hohen Verbindungsbestreben, insbesondere mit Sauerstoff, kann es schwer aus seinen Verbindungen abgeschieden werden, und so konnte man es erst durch die neueren elektrischen Methoden zu annehmbarem Preise im großen herstellen. Im Jahre 1824 hat OERSTEDT Aluminiumchlorid und daraus mit Kaliumamalgam Aluminiumamalgam hergestellt, und 3 Jahre später gelang es WÖHLER, durch Zersetzung von Aluminiumchlorid mit Kalium Aluminiummetall zu erhalten, allerdings zuerst nur in der Form eines grauen Pulvers. Erst 1845 erhielt er durch Überleiten von Aluminiumchloriddämpfen über Kalium glänzende Kügelchen des Metalles, an Hand deren er die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Aluminiums bestimmen konnte. Durch WÖHLERs Arbeiten angeregt, beschäftigte sich auch ST. CLAIRE-DEVILLE, der die Bedeutung des Metalles erkannt hatte, seit 1854 mit der technischen Herstellung des Aluminiums und benutzte hierzu anfangs ebenfalls die Umsetzung des Aluminiumchlorids mit Kalium. Er ersetzte bald das teure Kalium durch das billigere Natrium und verbesserte namentlich die Methode der Gewinnung des letzteren. Seinen Bemühungen gelang es, den Preis des Natriums von 1600 M. auf 160 M. herunterzubringen; hiermit sank auch der Preis des Aluminiums von 2000 M. auf 200 M., und

[1] Vgl. den Aufsatz von Dr. BUSCHLINGER über „Aluminium als Werkstoff in der organischen und anorganischen Chemie“ in *Ztschr. Metallkunde* **1927**, 25 u. 101.

auf der Weltausstellung in Paris 1855 waren Blöcke des ST. CLAIRE-DEVILLEschen „Silbers aus Lehm" ausgestellt. Ihm gebührt so das Verdienst, die Aluminiumgewinnung zuerst industriell durchgeführt zu haben. Er gründete schließlich ein großes Werk in Salindres (Frankreich), wo zur Reduktion statt des Aluminiumchlorids das Natriumaluminiumchlorid verwendet wurde. 1855 war es H. ROSE in Berlin und, unabhängig von diesem, PERCY in London gelungen, Aluminium aus Kryolith durch Natrium zu reduzieren; aber 1 Jahr früher hatten schon BUNSEN und DEVILLE Natriumaluminiumchlorid durch den elektrischen Strom zersetzt, und 1856 zerlegte DEVILLE auf demselben Wege auch ein Kryolith-Natrium-Aluminiumchlorid-Gemisch. Jedoch war an eine technische Ausnutzung der Aluminiumabscheidung durch Elektrolyse damals nicht zu denken; denn die hohen Kosten der Stromerzeugung hinderten die industrielle Verwertung dieser Entdeckung, so daß bis ungefähr 1888 Aluminium nur auf chemischem Wege gewonnen wurde, u. zw. in der Hauptsache durch Reduktion des Doppelchlorids mit Natrium in Gasflammöfen. Um die Verbilligung dieses Prozesses hat sich CASTNER große Verdienste erworben durch sein Verfahren zur technischen Herstellung des Natriums, dessen Preis dadurch von 8 M. auf M. 1·60 sank. Trotzdem konnte der bisherige Betrieb die Konkurrenz der inzwischen aufgekommenen und sich rasch entwickelnden elektrolytischen Prozesse nicht aushalten.

Seitdem sich BUNSEN und DEVILLE mit der elektrolytischen Gewinnungsweise beschäftigt hatten, war dieser Weg nicht mehr außer acht gelassen worden, und es kann nicht überraschen, daß mit dem Aufschwung der Elektrotechnik verschiedene Forscher, aufbauend auf den älteren Erfahrungen und Vorschlägen, fast gleichzeitig, doch unabhängig voneinander zu einer im wesentlichen gleichartigen Lösung des Aluminiumproblems gelangten. Es waren dies der Amerikaner CH. M. HALL, die Franzosen A. MINET und P. T. HÉROULT und der Deutsche M. KILIANI. Das von ihnen teils in Patentschriften niedergelegte, teils nur im stillen befolgte Verfahren bestand – und besteht auch heute noch – hauptsächlich in Verwendung einer Lösung von Tonerde in geschmolzenem Aluminiumfluorid, insbesondere Kryolith, mit oder ohne Zusatz anderer Fluoride (wie CaF_2) oder Chloride ($NaCl$) unter stetiger Ergänzung der Tonerde sowie des Aluminiumfluorides; der elektrische Strom dient hierbei gleichzeitig zur Zerlegung der Tonerde und zur Schmelzung bzw. Flüssighaltung der als Lösungsmittel dienenden Salze. HALLS Patente wurden erst 1889 ausgegeben, und auch die von ihm geleitete Fabrik der PITTSBURGH REDUCTION CO. kam erst in diesem Jahre in Betrieb; HÉROULTS grundlegendes *E. P.* 7426/87 (*F. P.* 175 711 vom 23. April 1886) wurde im Mai 1888, das von MINET (*E. P.* 10057/87) auf den Namen der Gebrüder BERNARD im März 1888 ausgegeben. KILIANI, der offenbar zu lange mit der Anmeldung zögerte und daher andere sich zuvorkommen sah, hat ein Patent auf sein Verfahren nicht mehr erhalten.

Mit der technischen Ausführung der Verfahren verhält es sich folgendermaßen. Sowohl MINET wie HALL fabrizierten gegen Ende des Jahres 1889 nur kleinere Mengen Aluminium. HÉROULT hatte im Jahre 1888 in dem Werke der SCHWEIZERISCHEN METALLURGISCHEN GESELLSCHAFT in Neuhausen am Rheinfall Aluminiumlegierungen (Bronze und Ferroaluminium) erzeugt, aber auf einem Wege, der Reinaluminium nicht gewinnen läßt, nämlich durch Elektrolyse von (anfänglich im Lichtbogen eingeschmolzener) Tonerde unter Einbringung von Legierungsmetall an der Kathode. Sein Verfahren zur Gewinnung von Reinaluminium hatte er selbst in größerem Maßstab niemals probiert, vielmehr stand seine Erfindung zunächst nur auf dem Papiere. Erst nachträglich stellte sich ihr Grundgedanke als richtig heraus; seine praktische Durchführung begegnete aber noch den größten, unüberwindlich erscheinenden Schwierigkeiten[1]. KILIANI, welcher damals noch der *AEG* in Berlin angehörte, war der erste, welcher sie zu meistern verstand und dann als Leiter der neuen ALUMINIUM-INDUSTRIE-AKTIEN-GESELLSCHAFT, die aus der SCHWEIZERISCHEN METALLURGISCHEN GESELLSCHAFT hervorgegangen war, die technische Durchführung der Idee verwirklichte. Auch er hatte sich dort anfänglich nur mit der Herstellung von Aluminiumlegierungen, aber schon unter Benutzung des Tonerde-Kryolith-Bades, befaßt, ging aber, nachdem sich 1889 sein Verfahren zur Gewinnung von Reinaluminium im großen bewährt hatte, noch gegen Ende dieses Jahres ganz zu dieser Arbeitsweise über. Die von HÉROULT gegründete SOCIÉTÉ ÉLECTROMÉTALLURGIQUE FRANÇAISE in Froges übernahm das von KILIANI ausgearbeitete Verfahren. So kann man zwar KILIANI nicht die literarische Priorität für sein Verfahren zuerkennen, muß aber gerechterweise ihn neben HALL, der aber anfangs, wie auch MINET, mit äußerer Heizung arbeitete, als den Begründer der heutigen Aluminiumindustrie ansprechen.

Die wesentliche Verbesserung und der große technische Fortschritt des KILIANI-HÉROULT- und HALL-Prozesses besteht darin, daß die Erhitzung des Bades, gemäß dem Vorschlage von BRADLEY (1883), nur durch den Strom geschieht, wodurch die schwierige Frage des Ofenbaumaterials gelöst und erstmals ein technischer Dauerbetrieb ermöglicht ist. Noch heute arbeitet man in allen Ländern ausschließlich nach diesem Verfahren. Andere Vorschläge der schmelzelektrolytischen Gewinnung von Aluminium, wie von GRABAU (*D. R. P.* 62851), der ein Gemisch von Aluminiumchlorid und Alkalicarbonat der Elektrolyse unterwarf, oder von BUCHERER (*D. R. P.* 63995) und ALUMINIUMINDUSTRIE-AKTIEN-GESELLSCHAFT (*D. R. P.* 68909), die Aluminiumsulfid als Elektrolyt empfahlen, konnten sich demgegenüber nicht durchsetzen.

Auch der früher immer wieder aufgenommene Gedanke, Aluminium durch Elektrolyse seiner in Wasser gelösten Salze zu gewinnen, ist wegen des stark elektropositiven Verhaltens desselben nicht durchführbar. Die Elektrolyse von Lösungen der Salze in nichtwässerigen Lösungsmitteln, z. B. Toluol, Acetonitril oder Oleum (mit 85% SO_3), ist zwar möglich, aber technisch unwirtschaftlich.

Das außerordentliche Verbindungsbestreben des Aluminiums mit Sauerstoff (zu Aluminiumoxyd) und des Kohlenstoffs (zu Carbid) erklärt auch die Fehlschläge der immer wieder aufgenommenen Versuche der thermischen bzw. elektrothermischen Herstellung (Verhüttung). Man wird auf diesem Wege günstigenfalls Legierungen mit anderen Metallen (*Fe, Cu*) herstellen können, die alsdann erst

[1] Vgl. z. B. die von BORCHERS noch in seinem Buche: „Aluminium", 1921, 111, unten angegebenen Erfahrungen mit dem „HÉROULT-Ofen".

durch ein der üblichen technischen Herstellung analoges elektrolytisches Raffinationsverfahren zerlegt werden müssen, da wegen der schwierigen, wenn nicht unmöglichen Leitung des Prozesses zur sicheren Erhaltung planmäßig zusammengesetzter Legierungen eine wirtschaftlich brauchbare Erzeugung nicht durchführbar ist.

Herstellung. Die Grundlage des jetzt gebräuchlichen Verfahrens besteht darin, daß man eine Lösung von Tonerde in geschmolzenem Kryolith mittels Kohlenelektroden elektrolysiert, wobei theoretisch nur die Tonerde durch den Strom zerlegt werden sollte, vorausgesetzt, daß davon genügend im Bade enthalten ist.

a) Theoretisches der Schmelzflußelektrolyse.

Die Bildungswärme der Verbindungen, aus denen sich der Elektrolyt zusammensetzt, beträgt bei der Tonerde 63,37 *Cal.*, bei dem Aluminiumfluorid 83,0 *Cal.*, für Natriumfluorid 111,4 *Cal.*, woraus sich die Zersetzungsspannungen von 2,8 V (Al_2O_3), 4,0 (AlF_3) und 4,7 (NaF) ergeben. Bei geringen Stromdichten wird also in erster Linie die Tonerde zerlegt und Aluminium abgeschieden, das sich am Boden des Ofens ansammelt, während der Sauerstoff sich mit dem Kohlenstoff der Anode verbindet und diese unter Bildung von Kohlenoxyd verbrennt. Dieses entweicht aus der Schmelze, an deren Oberfläche es sich entzündet, wozu dann noch die durch direkte Verbrennung der glühenden Anodenkohle an der Luft entstehende Kohlensäure kommt. Fluorverbindungen des Kohlenstoffs entstehen dabei (nach TREADWELL und KÖHL, *Helv. chim. Acta,* 9, [1926]) anscheinend nicht; ein saurer Geruch rührt (nach diesen) von durch Verbrennung des geringen Schwefelgehalts der Anode entstehender schwefliger Säure, zum Teil wohl auch von anodisch entstehendem Siliciumfluorid, her. Der Verbrauch an Anodenkohle kann durch Wahl günstiger Bedingungen auf 600—650 *g* für 1 *kg* Aluminium beschränkt werden, wobei die durch mechanischen Verfall der Anoden bedingten Verluste mitinbegriffen sind. Es ist anzunehmen, daß der Vorgang an der Anode wenigstens zum Teil unter CO_2-Bildung verläuft.

Im Betrieb ist aber die elektrolytische Zersetzung nicht ausschließlich auf die Tonerde beschränkt. Wenn der Tonerdegehalt des Bades unter einen gewissen Wert sinkt, ebenso wenn örtliche Stromdichteerhöhungen und Überhitzungen infolge örtlichen Tonerdemangels eintreten, so findet auch eine teilweise Elektrolyse des Fluoraluminiums und Fluornatriums aus dem Kryolith — was zu dem Auftreten von SiF_4 an der Anode stimmen würde — und damit eine Bildung von freiem Natrium statt. Nach ARNDTs Untersuchungen über die Leitfähigkeit von Kryolith-Tonerde-Schmelzen erscheint übrigens eine primäre Bildung von Natrium und sekundäre Bildung von Aluminium nicht ausgeschlossen. Auch wenn nur sehr kleine Mengen Natrium im Aluminium vorhanden sind, so leidet seine Qualität außerordentlich. Um die Zusammensetzung des Bades konstant zu erhalten, um also alle Nebenelektrolysen zu unterdrücken, muß man, u. zw. in genügend kurzen Zwischenräumen, dem Bade Tonerde und, da Kryolithdämpfe mit den entweichenden Gasen fortgerissen werden, auch Kryolith zusetzen. Außerdem ist man, hauptsächlich um den Erstarrungspunkt des Bades und dessen Viscosität, damit auch die Badtemperatur herabzusetzen sowie das *spez. Gew.* der Schmelze (im Verhältnis zum Aluminium) zu vermindern, dazu übergegangen, dem Bade noch andere Haloide, wie Flußspat, Aluminiumchlorid, hinzuzufügen. (Ein Zusatz von Chlornatrium wird sich wegen der Belästigung der Arbeiter durch Chlorgasentwicklung nicht empfehlen.) Durch diese Zusätze unterscheiden sich, abgesehen von den Ofenformen, sowie von gewissen, geheimgehaltenen Maßnahmen bei Störungen, im wesentlichen die in den einzelnen Aluminiumfabriken gebräuchlichen Verfahren.

Ein Tonerde-Kryolith-Gemisch, das bis 20% Tonerde enthält, schmilzt innerhalb 920—1000°; über 20% Tonerde steigt der *Schmelzp.* rasch an. Der Zusatz von Fluoraluminium drückt die Schmelztemperatur dieses Elektrolyten auf 800—850° herunter und gestattet, den Tonerdegehalt auf 30% zu bringen. Setzt man dem

Gemisch außerdem noch Kochsalz zu, so kann man zu einem Bade kommen, das bei 700° schmilzt. Das Kochsalz verflüchtigt sich allerdings rasch, und mit der Temperatur des Elektrolyten muß man dann, wenn man ihn flüssig erhalten will, natürlich in die Höhe gehen. Man wird also jedenfalls nicht mit kontinuierlichem Zusatz von Kochsalz arbeiten, kann es aber vielleicht für die rasche Inbetriebsetzung eines Ofens benutzen oder, um ein in Unordnung geratenes Bad wieder in regelmäßigen Gang zu bringen.

Die mittlere Badtemperatur, welche man durch Zusatz von Flußmitteln ermöglicht, beträgt bei normaler Fabrikation 800—900°. Die Ausbeute an Aluminium ist unter diesen Umständen besser als bei zu niedriger Temperatur; denn die Differenz zwischen der Temperatur des Bades und der Schmelztemperatur des Aluminiums (650°) ist dann genügend, um eine Verteilung der ausgeschiedenen Metallteilchen im Bade zu verhindern. Um durch die Stromwärme die Schmelztemperatur des Bades auf dieser Höhe zu erhalten, bleibt man mit der Stromdichte an der Anode bei 70—90 *Amp./dm*². Die Badspannung beträgt dann 7—8 *V*, und man erzielt dabei die günstigsten Energieausbeuten. Bei Störungen steigt die Spannung auf 8—10 *V* und höher. Eine weitere Folge des Zusatzes der Flußmittel ist eine Verminderung des *spez. Gew.* des Bades, und damit ist die leichtere Vereinigung der Teile des geschmolzenen Aluminiums auf dem Boden des Ofens zu größeren Metallmassen verknüpft. Die folgende kleine Tabelle gibt die *spez. Gew.* der vorwiegend in Betracht kommenden Substanzen in festem und geschmolzenem Zustande an.

Produkte	Dichte		
	fest	flüssig	Differenz der Schmelzen
Aluminium	2,66	2,54	—
Kryolith, mit Tonerde gesättigt	2,90	2,35	0,19
Kryolith (1 *Mol.*) + 2 $AlFl_3$, mit Tonerde gesättigt	2,98	2,14	0,21

Geschmolzenes Aluminium ist also etwas schwerer als geschmolzener, mit Tonerde gesättigter Kryolith. Die Differenz der *spez. Gew.* ist aber nicht groß; sie wird umso kleiner, je höher die Badtemperatur ist. Es bedarf also nur einer kleinen Änderung der Zusammensetzung des Bades oder eines raschen Temperaturanstieges, um Veranlassung zu geben, daß Aluminium an die Oberfläche des Bades steigt. Diese Umkehr in den Dichten des Bades und des Metalles stellt nicht nur eine theoretische Möglichkeit vor, sondern tritt unter Umständen in der Praxis ein und vermindert dadurch die Ausbeute des Bades, ein Übelstand, dem sich durch Verminderung der Baddichte durch Zusatz genannter Flußmittel begegnen läßt; denn schon der Zusatz von 2 *Mol.* Aluminiumfluorid und 1 *Mol.* Kryolith verdoppelt, nach der Tabelle, die Differenz zwischen den Dichten des Metalles und des Elektrolyten in geschmolzenem Zustande.

b) Ausführung der Elektrolyse.

1. Ausgangsmaterial. Hierfür kommen in Betracht Tonerde, Flußmittel und Kohleelektroden. Sehr wesentlich für die Aluminiumgewinnung ist größte Reinheit des Ausgangsmaterials, da alle in den Rohmaterialien enthaltenen Verunreinigungen sich im Aluminium wieder vorfinden und eine nachträgliche Raffination des Aluminiums kostspielig ist. Das wichtigste Ausgangsmaterial ist die Tonerde. Diese kommt aber in reinem Zustande in der Natur äußerst selten vor, und so ist man gezwungen, sie durch Abscheidung aus ihren Erzen zu gewinnen. Das wichtigste natürliche Mineral zur Herstellung einer reinen, für die Aluminiumfabrikation geeigneten Tonerde ist der Bauxit. Um aus ihm reines Aluminiumhydroxyd zu erhalten, gibt es verschiedene Methoden, die eingehend in Bd. I, 298, beschrieben sind. Hier sei nur erwähnt, daß die meiste Tonerde nach dem BAYER-Verfahren (Bd. I, 300) durch Aufschluß von Bauxit mit Ätznatron oder Soda hergestellt wird, daß aber neuerdings

das elektrothermische Verfahren von Haglund, wobei direkt sehr reines Aluminiumoxyd aus Bauxit gewonnen wird (Bd. I, 283), beginnt, sich in die Praxis einzuführen.

Als weitere Ausgangsmaterialien bei der Aluminiumfabrikation kommen Kryolith und Aluminiumfluorid sowie Calciumfluorid in Betracht, die als Lösungs- bzw. Flußmittel Verwendung finden. Die beiden ersten Produkte werden meist künstlich gewonnen; über ihre Herstellung, s. Aluminiumverbindungen, Bd. I. Es ist hauptsächlich darauf zu achten, daß die Produkte möglichst frei von Kieselsäure und Eisen sind.

2. Elektroden. Über die technische Herstellung der Kohleelektroden vgl. Elektrische Kohlen. Hier sei nur darauf hingewiesen, daß die hierfür benutzte Kohle möglichst rein und frei von Mineralbestandteilen sein muß, da die Hauptmenge der im technischen Aluminium enthaltenen Verunreinigungen von den Elektroden herrührt. Infolge des großen Aschengehaltes ist sowohl Anthrazit als auch Steinkohlenkoks von der Verwendung für diesen speziellen Zweck ausgeschlossen; es kommen nur Retortengraphit und Petroleumkoks in Betracht, die nicht über 1% Asche enthalten.

Die Anoden — und nur um diese handelt es sich hier; denn als Kathode dient anfangs die Ofenausfütterung, später das ausgeschiedene Metall — sind entweder starke zylindrische Kohlenstangen von etwa 20 *cm* Durchmesser oder prismatische Blöcke von 25 × 30 *cm* Querschnitt und 30—50 *cm* Länge. Das Gewicht der einzelnen Elektrode beträgt dann zwischen 30 und 70 *kg*. Als Stromzuführung dient ein klauenförmiges Eisen- oder Kupferstück (Abb. 94), das schon bei der Herstellung in die Elektrodenmasse eingebettet, mit dieser gepreßt und gebrannt ist. Zweckmäßiger wird aber jetzt derart verfahren, daß man bei der Herstellung der Elektrode eine entsprechende Höhlung ausspart, in die man einen eisernen Nippel einschraubt, der dann seinerseits an die Kupferschiene angeschraubt wird (Abb. 95); auch kann man in die Höhlung eine eiserne Klaue einsetzen und mit Aluminium ausgießen.

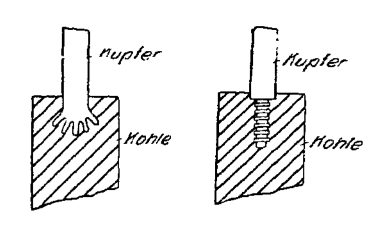


Abb. 94. Abb. 95.
Stromzuführung für Elektroden.

3. Die Bäder — damit werden nicht nur die Schmelzelektrolyte, sondern auch die sie aufnehmenden Behälter oder Öfen bezeichnet — werden aus einem meist rechtwinkeligen, seltener runden, innen mit Kohle ausgekleideten Eisenblechkasten gebildet. Das Kohlenfutter dient als Kathode, und auf ihm sammelt sich das ausgeschiedene Aluminium an, das nachher die Funktion der Kathode übernimmt. Der Boden ist deshalb mit Kohle belegt, weil Aluminium sich bei höherer Temperatur etwas mit Eisen legiert, und weil beim Einschmelzen des Bades mit einer Widerstandskohle leicht lokale Überhitzung und Durchschmelzen des Eisens erfolgen. Um 1900 betrugen die Dimensionen dieser Bäder 1—1,50 *m* Länge, 0,55—0,75 *m* Breite und 0,30 *m* Höhe (Abb. 96). Später hat man die Kapazität des Bades erhöht; seine Abmessungen betragen nun 2,40 *m* Länge, 1—1,50 *m* Breite und 0,60—0,75 *m* Höhe. Man benutzt Eisenblech von 8—10 *mm* Dicke, verstärkt es durch Winkeleisen, stellt die Eisenkasten auf Ziegel und erreicht dabei gleichzeitig eine gute Isolation. Drehbare Öfen zum Zwecke der Entleerung, wie sie in der Eisen- und Stahlindustrie gebräuchlich sind, werden in den Aluminiumfabriken nicht gebraucht, ebensowenig mehr Bäder ohne Eisenboden, bei welchen dann die Kohleziegel direkt auf das Mauerwerk aufgesetzt wurden.

Wenn man auch darauf verzichten könnte, die senkrechten Wände der Bäder innen mit Kohle auszulegen, weil die dem Anodenangriff ausgesetzten Stellen durch eine dicke erstarrte Kruste des Elektrolyten geschützt sind, so sind doch die Wärmeverluste durch Strahlung und Leitung zu beträchtlich. Man hat deshalb auch die Seitenwände innen mit wärmeisolierenden Steinen bekleidet und erst hierauf die

Ausfütterung mit Kohlesteinen aufgebracht. Sowohl der Kohleboden wie die Auskleidung der Wände sind mit dem elektronegativen Pol der Gleichstrommaschine in leitender Verbindung. Es muß sorgfältig darauf gesehen werden, daß sich keine Spalten in der Auskleidung bilden können, da das Aluminium sonst durch sie hindurch bis zu der wärmeisolierenden Auskleidung oder sogar bis zum Metallboden des Kastens dringt und dann beträchtliche Mengen von Silicium und Eisen aufnimmt und den Kasten selbst schließlich durchlöchert.

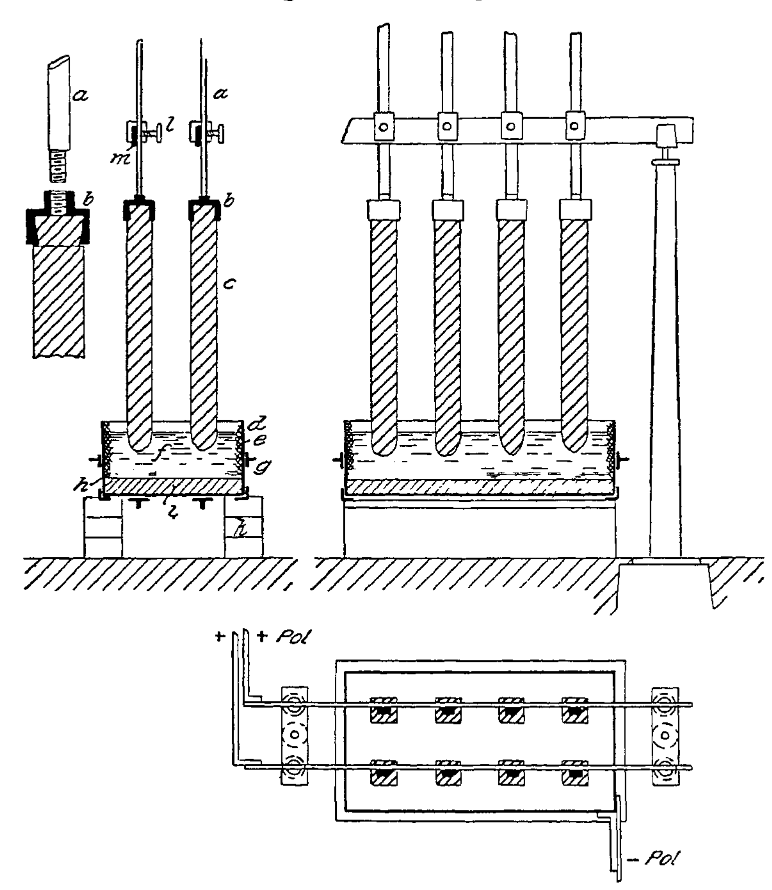


Abb. 96. Aluminiumbad nach WINTELER.
a Kupferstangen; *b* Elektrodenhalter; *c* Kohleelektroden; *d* schmiedeeiserner Kasten; *e* erstarrte Schmelze; *f* Schmelze; *g* Versteifung; *h* abgeschiedenes Aluminium; *i* Kohleboden; *k* Ziegel; *l* Klemmen; *m* Stromzuführung.

Der Kontakt der kathodischen Stromzuführung ist an dem Kohleboden angebracht; er muß mit besonderer Sorgfalt ausgeführt werden. Man hat sich lange Zeit damit begnügt, ein Teer-Kohle-Gemisch warm in den Eisenkasten einzustampfen, wobei man durch Aufrauhen der Eisenbleche oder durch Einnieten von Eisenstücken (Abb. 97) auf sie Sorge dafür trug, daß die Berührungsfläche zwischen Kohle und Metall möglichst groß, der Übergangswiderstand also klein wurde. Öfter hat man auch (Abb. 98) horizontale Stromzuführungen aus Eisenstangen verwendet. Die fertiggestellten Badkasten müssen in irgend einer

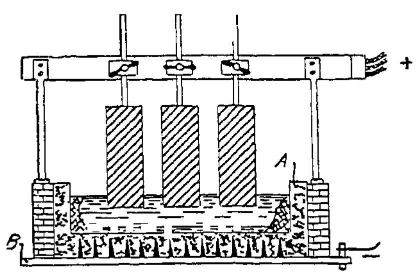


Abb. 97. Aluminiumbad.
A Kohleauskleidung; *B* eiserne, mit Stiften versehene Bodenplatte.

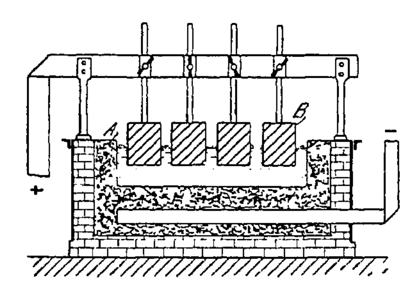


Abb. 98. Aluminiumbad.
A Kohleauskleidung; *B* Anode.

Weise, z. B. zuerst durch Einlegen glühender Kohlen, dann durch Stromdurchsendung, erhitzt werden, um die flüchtigen Bestandteile völlig zu entfernen und die ganze Masse gut leitend zu bekommen.

Die Leitfähigkeit der Badauskleidung ist jedoch auch dann nicht sehr vollkommen. Man kleidet deshalb das Bad mit Kohleblöcken aus, die, wie dies für Elektroden üblich ist, zubereitet und dementsprechend vor dem Einbau stark geglüht werden. Man legt sie oft horizontal nebeneinander auf den Boden der Bäder und hält sie unten mit Klauen zusammen, die gleichzeitig als Stromzuführung dienen. Hier und da stellt man sie auch (Abb. 99) horizontal nebeneinander und klemmt sie dabei in ein Einsatzstück am Boden des Bades ein (Konstruktion LAMBERT). Dabei kleidet man die Seitenwände, wie gesagt, zwischen Kohle und Eisen stets mit Wärmeschutzmasse aus. Die von MINET vorgeschlagene Anordnung (Abb. 100), wobei die Kathode aus langen, neben den Anoden aufgehängten Elektrodenkohlen besteht, ist wieder verlassen.

Die in das Bad eintauchenden Anoden müssen von den Seitenwänden so weit abstehen, daß hier kein

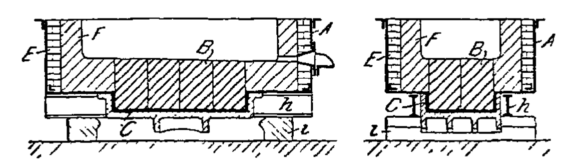


Abb. 99.
Aluminiumbad.
A Schmiedeeiserner Kasten; *B* Elektrodenkohle; *C* Klauen für Stromzuführung; *E* Mauerwerk; *F* Wärmeschutzmasse; *h* I-Träger; *i* Ziegel.

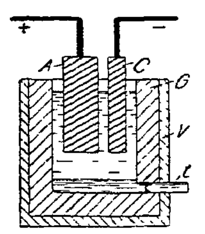


Abb. 100.
Aluminiumbad nach MINET.
A Anode; *C* Kathode; *G* Wärmeschutzmasse; *V* Steine oder Ziegel; *t* Abstichöffnung.

Stromübergang stattfindet und die Kathodenwirkung nur auf den Boden beschränkt bleibt. Sie sind bei kleineren Abmessungen von der Hand, bei größeren mechanisch regulierbar, im letzteren Falle aber stets so, daß sie auch einzeln verstellt werden können. Sie hängen meist in zwei Reihen zu je 5—10 Stück bei stangenartiger und etwa 3—6 Stück bei prismatischer Ausbildung. Man rechnet als Anodenstromdichte 0,7—1 *Amp./cm²*, für die Kathode (besser für den wirksamen Badquerschnitt) 2,5 *Amp./cm²* und auf das einzelne Bad, je nach Größe des Badquerschnitts 8000—12000 *Amp.*, in einzelnen Fabriken sogar 20000 *Amp.* Die Badspannung beträgt bei normalem Betrieb 6—7 *V*; sie kann durch Vermeidung oder Verminderung von Widerstandsverlusten in Kontakten, Stromzuführungen und den Elektroden möglichst niedrig gehalten werden. Diese niedrige Spannung ist ein Kriterium der richtigen Badzusammensetzung. Sie steigt sofort gewaltig beim Mangel an Tonerde und schwankt dann zwischen 8—20 *V*. Die Anzahl der von einem Generator aus mit Strom versehenen, hintereinander geschalteten, in mehreren Reihen aufgestellten Bäder richtet sich nach der Spannung der Generatoren (220—550 *V*).

4. Zusammensetzung des Bades: Diese schwankt je nach den Fabriken und wird meist geheimgehalten. Der Hauptunterschied ist die Zusammensetzung des ursprünglichen Bades, das zum Lösen der Tonerde dient. In denjenigen Fabriken, welche auf HÉROULT zurückgehen, benutzt man als Elektrolyt entweder ausschließlich Kryolith oder Kryolith mit einem kleinen Zusatz von Flußspat. Der Tonerdegehalt wird allgemein nicht unter 10% genommen, soll aber 20% auch nicht überschreiten, da dann die Gefahr besteht, daß sich Tonerde am Boden abscheidet (R. S. MC. BRIDE [*Chem. metallurg. Engin.* **34**, 76], der hier das neue Werk der ALUMINIUM CO. OF CANADA beschreibt). In den Fabriken, welche auf HALL zurückgehen, gibt man auch noch Aluminiumfluorid (AlF_3) hinzu, um möglichst große Mengen Tonerde (bis zu 30%) zu lösen. Doch hat sich dies im Betriebe wegen örtlicher Entmischung und Krustenbildung anscheinend nicht bewährt.

5. Die Inbetriebsetzung des Bades erfolgt zweckmäßig so, daß man kleine Kohlestücke als Heizwiderstände zwischen die Anode und den Kathodenboden einschiebt. Dann schüttet man Kryolith oder Kryolith zusammen mit den angegebenen Flußmitteln auf und schaltet das Bad mit der normalen Stromstärke in den Stromkreis ein. Sobald die Salzfüllung schmilzt und sich senkt, gibt man von neuem Kryolith und Flußmittel hinzu und zieht die Anoden allmählich höher. Man muß dabei natürlich darauf achtgeben, daß die Stromdichte in allen Elektroden möglichst die gleiche sei, und reguliert dementsprechend die Stellung der Anoden. Selbstverständlich ist die beim Einschmelzen des Bades aufzuwendende Spannung ziemlich beträchtlich. Erst wenn die ganze Kryolithmenge vollkommen geschmolzen ist, gibt man Tonerde hinzu, u. zw. zunächst sehr wenig und unter Umrühren, um die gleichmäßige Verteilung und Auflösung der Tonerde zu beschleunigen. Dann kann man größere Mengen hinzugeben, wobei die Spannung allmählich auf den normalen niedrigen Wert sich vermindert. Die Inbetriebsetzung eines Bades dauert bis zu 2 Tagen. Um ihre Dauer zu verringern, wird ein Zusatz von Kochsalz empfohlen. In manchen Fällen setzt man auch von Anfang an gleich das richtige Gemenge von Kryolith und Tonerde mit oder ohne Flußmittel zu; jedoch dauert die Inbetriebsetzung in diesem Falle gewöhnlich noch viel länger. Sie ist stets mit einigen Schwierigkeiten verknüpft, da es öfters vorkommt, daß sich teigige Massen bilden, wenn man nicht durch geschickte Regulierung der Stromdichten für gleichmäßige Verteilung der Substanzen sorgt. Die Temperatur des Bades soll jedenfalls 1000^0 nicht übersteigen.

Um während des Betriebes eine zu starke Wärmestrahlung und damit zu große Wärmeverluste zu verhindern, bedeckt man die Badoberfläche mit einer Schicht Tonerdepulver, welches in der Nähe der Anoden mit dem Bade bald zusammensintert. Die Anoden sind dabei dauernd von einer bläulichen Flamme verbrennenden Kohlenoxyds umhüllt. Die Flamme ist häufig durch die Gegenwart verdampfenden Natriums aus dem Kryolith gelb gefärbt. Man beobachtet sorgfältig die Prüflampen zwischen Anoden und Kathoden, die man so wählt, daß bei richtigem Gange des Bades der Faden dunkelrot glüht; sobald der Tonerdegehalt abnimmt und die Badspannung steigt (15—20 *V*), fangen dann die Lampen an heller zu leuchten. Man durchstößt dann mit einem harten Werkzeug die über dem Schmelzfluß stehende Schicht von erhärteter Tonerde, rührt um und wirft eine neue Schicht Tonerde auf das Bad auf. Kryolith und Flußmittel werden seltener, in Zwischenräumen von mehreren Tagen, zugegeben. Es hängt dies von der Geschicklichkeit der Arbeiter ab, von denen einer etwa 3—4 Bäder überwachen kann. Die Arbeitsfläche der Anoden hält man 6—8 *cm* von der Kathodenfläche entfernt.

Das Aluminium wird meist alle Tage herausgenommen. Gelegentlich wird es durch Abstechen entfernt; hierzu wird das Bad etwas umgerührt, um die Metallmassen am Boden zu vereinigen; dann öffnet man das Abstichloch und läßt das Metall in gußeiserne Formen einlaufen. Dabei fließt auch eine gewisse Menge der Salzschmelze mit aus. Zweckmäßiger und allgemeiner erfolgt jedoch die Entnahme des Aluminiums durch Ausschöpfen mit einem eisernen angewärmten, völlig trockenen Löffel. Behufs Vermeidung eines Kurzschlusses muß mit der nötigen Vorsicht hantiert werden. Eine längere Berührung mit dem Bade muß vermieden werden, weil sonst leicht etwas Eisen von Aluminium aufgenommen wird. Man entfernt nicht alles Aluminium, sondern hält einen Teil auf der Ofensohle zurück; die Gegenwart von etwas geschmolzenem Aluminium begünstigt die Stromausbeute, da die sich bildenden Aluminiumteile an einer schon vorhandenen Metallschicht besser als an der Kohle selbst zusammenhängend haften.

Nach dem FARADAYschen Gesetz soll sich 0,336 *g* Aluminium je 1 *Amp.-h* bilden. Das entspricht bei einer durchschnittlichen Spannung von 8 *V* 42,0 *g* je

1 *kWh* und rund 363 *kg* je 1 *kW*-Jahr (360 Tage). Wenn man also mit einer durchschnittlichen Ausbeute von 71% und einer Ofendauer von 6 Monaten rechnet, so kommt man bei einer Ofenkapazität von 8000 *Amp.* bei 8 *V* durchschnittlicher Spannung auf 8244 *kg* Aluminium für die Ofeneinheit. Es kann jedoch die Spannung bei guten Öfen und sorgfältiger Arbeit bis auf 7 *V* und darunter fallen; auch die Stromausbeute kann aus gleichen Gründen bis auf 90% gesteigert und so der Energieverbrauch für 1 *kg Al* von 33,5 *kWh* auf 23,1 *kWh* verringert werden, was einer jährlichen Ausbeute von rund 374 *kg* Aluminium je 1 *kW*-Energie entsprechen würde. Doch kann wegen der unvermeidlichen Störungen im allgemeinen mit einem Wirkungsgrad von 65%, also mit einer Ausbeute von 315 *kg* Aluminium für das *kW*-Jahr (27,4 *kWh* je 1 *kg Al*) gerechnet werden.

Nach der Reaktionsgleichung entfallen 1889 *g* Tonerde und 333,5 *g* bzw. 666,7 *g* (je nach der Bildung von CO oder CO_2) Anodenkohle auf 1 *kg* Metall. Praktisch muß man mit 2 *kg* Tonerde ev. mit noch mehr rechnen, da die Verstäubung nicht unerheblich ist, während man für den Anodenverbrauch mindestens 600—650 *g* Kohle einsetzt, eine Zahl, die sich durch den Abfall der Anodenköpfe auf 700—1000 *g* je 1 *kg* Aluminium erhöht.

Was nun den Materialverbrauch an Kryolith betrifft, so ist es schwer, genaue Zahlen anzugeben. Theoretisch sollte der Verbrauch gleich Null sein. In der Praxis hängt er sehr von der Sorgfalt und der Geschicklichkeit der Arbeiter ab, welche die Badarbeit leiten. Man rechnet durchschnittlich 60—100 *g* Kryolith und 100—150 *g* Aluminium- und Calciumfluorid für 1 *kg* Aluminium.

6. Umschmelzen. Das im elektrischen Ofen gewonnene Aluminium wird meistens zur Überführung in Handelsqualität nochmals in Flammöfen umgeschmolzen und in Barren oder Masseln oder auch (für Walzzwecke) in Platten ausgegossen; es enthält 98—99% *Al*, meist gegen 99%. Doch wird jetzt auch im Betriebe Aluminium von 99,5 bis 99,6% hergestellt. Die Verunreinigungen, die sich, von kleinen Schwankungen abgesehen, ungefähr gleichmäßig verteilen, bestehen aus 0,18—0,58% Silicium und 0,11—0,34% Eisen. In andern Marken finden sich hier und da Spuren von Kupfer. Besonders schädlich für die Verwendung des Aluminiums zu Gebrauchsgegenständen und Bronzefarben ist ein Natriumgehalt, der nach MOISSAN zwischen 0,1 und 0,4% schwankt, jedoch fast nur im Rohaluminium anzutreffen ist.

Durch elektrolytische Raffination läßt sich nach EDWARDS und FRARY (auf den grundlegenden Arbeiten von HOOPES und BETTS beruhend) Aluminium von 99,8 bis 99,9% Reingehalt zu allerdings beträchtlich höheren Kosten, herstellen, indem das Rohaluminium, das zur Erhöhung seines *spez. Gew.* zweckmäßig noch mit etwas Kupfer od. dgl. legiert ist, in einem Bad aus Kryolith und anderen Fluoriden, wie Bariumfluorid, von entsprechend niedrigerem *spez. Gew.* (jedoch höherem als dem des geschmolzenen Aluminiums) mit einer obenauf schwimmenden Kathode aus Reinaluminium der Elektrolyse unterworfen wird (vgl. die *A. P.* der ALUMINIUM COMP. OF AMERICA 1534031, 1534315—1534322 sowie K. ARNDT, *Metall u. Erz* **23**, 302 [1926] und FULDA, *Ztschr. Metallkunde* **1927**, 3). Um die Zellenwände vor Angriff und dadurch das kathodisch abgeschiedene Metall vor Verunreinigungen zu schützen, werden sie von außen mittels besonderer Wasserkühlkasten gekühlt und so eine isolierende Schicht auf ihnen gebildet. Es bedarf jedoch einer besonderen Aufmerksamkeit in der Auswahl des Schmelzbades und der Zusammensetzung der Legierung sowie in der Bedienung, um einen Übergang der mit Aluminium legierten Metalle von der Anode an die Kathode zu verhindern.

Analyse[1]. Die gewöhnliche Untersuchung des Handelsaluminiums beschränkt sich auf die Bestimmung von Silicium und Eisen und (qualit.) der mit Schwefelammonium fällbaren Metalle.

---

[1] Vgl. auch „Mitteilungen des Chemischen Fachausschusses der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute", Berlin 1924; I. Teil: Ausgewählte Methoden für Schiedsanalysen, S. 103—118, Aluminium.

Dabei ist zu beachten, daß das Metall großer Blöcke oder auch Güsse an verschiedenen Stellen seiner Höhe und seines Durchmessers infolge von Seigerungserscheinungen bei langsamer Abkühlung verschiedene Zusammensetzung haben kann.

Zur genauen Bestimmung des Siliciums löst man das zerkleinerte Metall (Bohrspäne oder Schnitzel) entweder in reinem Ätznatron von bekanntem SiO_2-Gehalt, worauf, wie üblich, nach etwaigem Abfiltrieren anderer zu bestimmender Rückstände (*Fe, Cu* u. s. w.) mit Salzsäure abgestumpft und zur Trockne verdampft wird, oder in Königswassermischung bzw. Brom-Salzsäure, die man schließlich zur besseren Abscheidung des SiO_2 noch mit etwas *konz.* H_2SO_4 abraucht. Das hierbei entfallende SiO_2 muß mit *HF* (+ 1 Tropfen H_2SO_4) abgeglüht oder mit $NaKCO_3$ umgeschmolzen werden.

Zwecks einer raschen und meist hinreichend genauen Bestimmung des Siliciums geht man in folgender Weise vor: 3 *g* Späne werden in geräumigen ($^3/_4$ *l*) Kolben mit 150 cm^3 Schwefelsäure von 1,830 *spez. Gew.* übergossen und bei aufgesetztem langen Kühlrohr etwa $^1/_2$ Stunde hindurch zum Kochen erhitzt; dann wird vorsichtig mit Wasser auf etwa 300 cm^3 verdünnt, heiß in einem entsprechend geräumigen ERLENMEYER-Kolben abfiltriert, mit heißem Wasser nachgewaschen (das erste Waschwasser kommt in den Kolben) und der Rückstand im Platintiegel mit dem Filter verascht und geglüht. Der Rückstand wird als SiO_2 betrachtet und gibt durch Multiplikation mit 15,6 (aus $100 \times 0,469 : 3$) den *Si*-Gehalt in Prozenten. Allerdings enthält der Rückstand noch geringe Mengen Eisen (0,04–0,06%) und *Al* (0,04%), dafür aber enthält er auch noch sog. graphitisches *Si*, das sich der Oxydation durch Glühen entzieht, und auch das Filtrat hält geringe Mengen SiO_2 (bis zu 0,96%) zurück, so daß die Annahme, der Rückstand enthalte die gesamte *Si*-Menge als reines SiO_2, für gewöhnlich zulässig ist.

Das Filtrat von der vorigen Lösung dient nach völliger Reduktion mit reinem Zink (*Pt*-Schnitzel zugeben) zur Eisenbestimmung mittels Permanganats, wobei ein konstanter Wert (0,06%) für das beim Rückstand gebliebene Eisen zugezählt werden kann. Die Eisenbestimmung kann natürlich auch in der mit H_2SO_4 abgestumpften Ätznatronlösung oder – weniger rasch – in der mit H_2SO_4 abgerauchten Königswasserlösung vorgenommen werden.

Die Bestimmung des Kupfers läßt sich in dem Rückstand von der Ätznatronlösung nach Lösen in Schwefelsäure, etwaiger Abscheidung des Eisens mit NH_3 und Ansäuern mit Salpetersäure elektrolytisch bewirken; in den meisten Fällen aber genügt hier oder in der von der SiO_2-Bestimmung herrührenden schwefelsauren Lösung die colorimetrische Feststellung des Kupfergehalts durch Prüfung der mit Schwefelwasserstoffwasser auftretenden Färbung.

Das Natrium wird nach der Methode von MOISSAN bestimmt. 5 *g* Substanz werden in heißer, verdünnter Salpetersaure (1 : 2) gelöst, die Lösung in einer Platinschale eingedampft und der Rückstand auf eine Temperatur erhitzt, die unter der Schmelztemperatur des Natriumnitrats liegt, wobei das Aluminiumnitrat völlig zersetzt wird. Aus dem Glührückstand wird das Natriumnitrat mit heißem Wasser ausgezogen, die Lösung in einer Porzellanschale eingedampft, der Rückstand durch 2maliges Behandeln mit Salzsäure in *NaCl* verwandelt und schließlich im scharf getrockneten Rückstande das Chlor mit Silbernitrat gefällt oder titriert.

Über die Bestimmung von *Al, Pb, P, S, C* und *N* sowie über die Analyse von Aluminiumlegierungen vgl. unter anderem Regelsberger, Leichtmetalle, 1926, S. 143 ff. Aluminiumabfälle, -asche oder -krätze, die Aluminiumoxyd enthalten, erhitzt man am besten im trockenen Salzsäuregasstrom, wobei das metallische *Al* als Chlorid absublimiert.

Verarbeitung. *a)* Schmelzen und Gießen. Zum Einschmelzen des Aluminiums sowie der speziellen Gußlegierungen bedient man sich der Graphittiegel oder des elektrischen Ofens, zweckmäßig mit geeigneten Flußmitteln, die das Oxyd des Aluminiums aufnehmen und seine Oxydation verhindern können und hinlänglich niedrig schmelzen. Aluminium nimmt, wie verschiedene andere Metalle, beim Schmelzen Gase auf, soll daher weder überhitzt werden noch nach dem Schmelzen zu lange im Feuer bleiben. Das Metall muß, nachdem es eben rotwarm und gut dünnflüssig geworden, wieder erkalten gelassen werden, zu welchem Zweck man etwas festes Metall eintragen kann; die besten Güsse erhält man, wenn das Metall so kalt ist, daß es in der Form eben noch ausläuft. Vor dem Gießen ist das Metall gut durchzurühren, mit einem Löffel tüchtig abzuschäumen und der Schaum sorgfältig zurückzuhalten. Feuchtigkeit ist wegen Explosionsgefahr sorgfältig fernzuhalten.

Bei Herstellung der Modelle ist für Reinaluminium ein lineares Schwindmaß von 1,8% zu berücksichtigen, bei den Gußlegierungen von 1,3%. Beim Einformen und Gießen ist in erster Linie zu beachten, daß das Metall gerade vor dem Festwerden ungemein brüchig ist und daß die Gußstücke umso fester werden, je schneller sie erstarren; Kokillenguß besitzt daher immer größere Festigkeit als Sandguß. Hervorgehoben soll werden, daß beim Umschmelzen von Blechschnitzeln und anderen Abfällen starke Verluste auftreten. Der Abbrand beträgt bei Blech etwa 8, bei Spänen bis 20%. Um ein besseres Ausfüllen der Formen zu erreichen, führt man den Guß unter Druck (Spritzguß) oder mittels Zentrifugierung aus.

Für manche Zwecke braucht man granuliertes Aluminium, das man durch Einlaufen des geschmolzenen Metalls in kaltes, fließendes Wasser erhält. Gekörntes Aluminiumpulver (Aluminiumgrieß) kann man durch Verrühren von bis nahe zum *Schmelzp.* erhitztem, dadurch breiförmig gewordenem Metall erhalten. Feinstes Aluminiumpulver (sog. Aluminiumbronze, wohl zu unterscheiden von der ebenso genannten Kupfer-Aluminium-Legierung) kann man durch Zerstampfen von gewalzten Aluminiumblechabfällen in Stampfmühlen erhalten. Es ist sehr leicht entzündlich und fordert bei seiner Herstellung besondere Vorsichtsmaßregeln (vgl. Bronzefarben).

b) Schmieden. Aluminium läßt sich kalt und warm schmieden und gewinnt im ersten Vorgang an Festigkeit. Beim Warmschmieden darf das Metall nicht rot werden, vielmehr nur einen solchen Hitzegrad zeigen, daß ein Fichtenholzspan, mit ihm in Berührung gebracht, zu rauchen beginnt.

c) Walzen. Bei der Herstellung von Walzplatten, die in liegender, oben offener oder geschlossener Kokille erfolgen kann, kommt es hauptsächlich darauf an, das Metall rasch zu kühlen, damit es feinkrystallinisch erstarrt (Sandguß ist daher unzulässig). Die Walzplatten oder Barren werden zunächst im warmen Zustande (vgl. beim Schmieden) auf 9 *mm* heruntergewalzt, wieder gewärmt und dann kalt weitergewalzt.

d) Pressen, Ziehen, Drücken, Treiben, Prägen. Diese Arbeiten sind von dem bei anderen Metallen üblichen nicht sehr verschieden, indem man wie bei diesen von weichem Blech ausgeht. Beim Pressen und Ziehen verwendet man am besten Vaselinöl als Schmiermittel. Ein Ausglühen zwischen den einzelnen Stufen ist nicht nötig.

e) Zusammenfügungsarbeiten. Die Stücke lassen sich mit Leichtigkeit zusammennieten, verzinken, schrauben und löten. Hierbei ist jedoch, wenn die betreffenden Gegenstände den Witterungs- oder sonstigen chemischen Einflüssen ausgesetzt sind, zu beachten, daß Aluminium mit einem anderen Metall und einer Flüssigkeit nie zugleich in direkte Berührung kommen soll, da es sonst infolge galvanischer Wirkung einer allmählichen Zerstörung unterliegt. Falls daher Aluminium mit einem anderen Metall verbunden oder mit Hilfe von Nägeln oder Schrauben auf Holz u. s. w. befestigt werden muß, ist das Loch für den Nagel oder die Schraube größer als deren Schaft zu machen und durch Unterlegen eines Blättchens von Isoliermaterial (Gummi, Vulkanfiber, Holz, Pappe) dafür zu sorgen, daß eine direkte Berührung des Nagels oder der Schraube mit dem Aluminium vermieden wird; andernfalls bringt man auf die gefährdeten Stellen einen Schutzanstrich auf. Zum Vernieten sind aus dem gleichen Grunde nur Nieten aus Aluminium anwendbar. Der gleiche Mißstand zeigt sich beim Löten; das Lot soll in seinem elektrochemischen Charakter dem Aluminium möglichst nahestehen, muß aber einen niedrigeren *Schmelzp.* als dieses haben. Um die Oxydierung der Aluminiumoberflächen zu verhindern, müssen geeignete Flußmittel angewendet werden. Ein sehr brauchbares Lot scheint das von ROSTOSKY und BONSACK aufgefundene „Firinit" zu sein und als Flußmittel das Sudal der *Agfa* (s. Löten). Wo es angeht, empfiehlt es sich, die Stücke zu schweißen, z. B. nach HERAEUS durch Hämmern oder Pressen nach vorheriger Erwärmung der Schweißstellen oder autogen, d. h. durch Löten mit Aluminium selbst unter Zuhilfenahme spezieller Schweißbrenner und Flußmittel (vgl. Autogene Metallbearbeitung).

f) Verschönerungsarbeiten. Die Herstellung einer rein weißen metallischen Oberfläche erreicht man bei dem Aluminium am besten durch Beizen mit einer 10%igen, etwas Kochsalz enthaltenden Natronlauge, welche, um eine schöne, mattsilberähnliche Farbe des Metalles zu erzielen, am besten warm angewendet wird. Die Gegenstände bringt man zunächst etwa 15—20" in die Lauge, nimmt sie wieder heraus, wäscht und bürstet sie ab. Hierauf beizt man sie nochmals und ungefähr $^1/_2$' lang, wobei an dem Metall eine lebhafte Gasentwicklung auftritt. Zweckmäßig setzt man dem alkalischen Bad etwas Natronwasserglas hinzu, um den starken Angriff zu mildern. Auch empfiehlt es sich, nach dem Abspülen in fließendem Wasser kurz in starke Salpetersäure zu tauchen. Zuletzt wäscht man die Gegenstände gut ab und trocknet sie in harzfreiem Sägemehl. Kupferhaltiges Aluminium läßt sich mit dieser Lauge ebenfalls sehr schön weiß beizen. Dieses Metall wird in der Beize zuerst braun bis schwarz und erreicht seine eigentliche Farbe erst, wenn man es nach dem Abwaschen kurze Zeit in *konz.* Salpetersäure taucht, dann wiederum gut wäscht und wie oben trocknet.

Eine schöne, moiréglänzende Mattierung erhält man mit einer Flußsäurebeize aus 30 *g* Fluorammonium und 30 cm^3 *konz.* Schwefelsäure auf 1 *l* Wasser. Diese Beize ist kalt anwendbar (Dauer 15—20'), wirkt aber warm (40—50°) bedeutend schneller und kräftiger (5—10'). Bei dieser Beize ist es empfehlenswert, die Bleche vor dem Beizen durch Abreiben mit Kalkbrei von dem anhaftenden Fette zu befreien und die Hände durch Gummihandschuhe zu schützen sowie sich vor dem Einatmen der Dämpfe und Anspritzen zu hüten. Sehr schöne, gleichmäßige Mattierungen lassen sich mit Sandstrahlgebläse herstellen; je nach der Korngröße wird auch das Korn der Mattierung verschieden. Durch nachträgliches Beizen wird die anfänglich mattgraue Farbe schön silberweiß. Eine schöne satinähnliche Oberfläche erzielt man nach vorausgehendem Beizen durch Behandlung mit der Kratzbürste. Starkgebeiztes oder auf mechanischem Wege mattiertes Aluminium ist ziemlich empfindlich gegen Berührung mit fettigen Händen; man schützt daher die fertigen Gegenstände zweckmäßig durch Lackieren, wozu sich am besten der farblose, kaum sichtbare Zaponlack eignet.

Aluminium läßt sich, wie jedes andere Metall, anstreichen, nachdem man es wie üblich mit Terpentinöl abgewaschen hat. Es hält Farbe sogar besser als Eisenblech und bedarf keiner sorgfältigen Vorbehandlung.

g) Reinigen. Zum Reinigen bedient man sich der im Handel vorkommenden roten Putzpasta, eines Gemisches von Polierrot und Talg. Artikel mit nicht polierter Oberfläche, z. B. das Innere von Kochgeschirren, welches bräunlich anläuft, reinigt man mit feingeriebenem Putzstein oder Holzasche, mit Wiener Kalk, mit geschlämmtem Schmirgel, sehr gut auch mit Tripel oder feinem Quarzsand. Ein sehr bequemes und die Geschirre schonendes Mittel, um braun angelaufenes Kochgeschirr zu reinigen, besteht darin, daß man in ihm eine verdünnte Lösung von Alaun und Weinstein kocht ($^1/_3$ Weinstein, $^2/_3$ Alaun, hiervon 1 Eßlöffel voll auf 1 *l* Wasser)

Siehe auch Galvanoplastik.

Aus Al_2O_3 bestehende Schutz- und Isolierüberzüge lassen sich auch durch kürzere oder längere elektrolytische Behandlung des Gegenstandes in geeigneten Bädern herstellen.

Verwendung. Infolge seiner Leichtigkeit und des sich daraus ergebenden günstigen Preisverhältnisses zu anderen Metallen, unter Berücksichtigung seiner übrigen physikalischen und chemischen Eigenschaften, ist die Verwendung des Aluminiums in den verschiedenen Industriezweigen sehr gestiegen. Dank seiner großen Affinität zu Sauerstoff findet es vielfach Anwendung in der Metallurgie als Desoxy-

dationsmittel, z. B. in der Eisen- und Stahlgießerei (s. Eisen), und in großen Mengen in der Aluminothermie (Bd. **I**, 320) sowie zur Herstellung von Metallen, wie *Cr, Mn, V*, Ferrovanadium auf aluminothermischem Wege, zur Herstellung verschiedener wertvoller Legierungen, wie Aluminiumbronze, Magnalium, Duralumin, Silumin, Lautal, Aludur u. v. a., die zum Teil als sehr feste und beständige Stoffe zu Baumaterialien verschiedener Art, z. B. für Luftschiffe, Flugzeuge, Automobile u. a. Verwendung finden. Es wird ferner dem Zink, das zum Verzinken der Eisenbleche dient, zu etwa $^1/_2$% zugesetzt, um es dünnflüssiger zu machen. Zahlreiche Gebrauchsgegenstände, wie Kochgeschirre, Feldflaschen u. s. w. werden aus Aluminiumblech gezogen oder gestanzt. Aluminium ist weiterhin benutzt im Apparate-, Wagen- und Maschinenbau, im Bauwesen und in der Wohnungsausstattung (Beleuchtungskörper), für kunstgewerbliche Arbeiten, im Reklamewesen, in der optischen Industrie, in der Brauerei, Milchwirtschaft und dem Nahrungsmittelgewerbe (Kochkessel, Milchkannen, Konservendosen, Tuben, Folien), in der Tabakindustrie, Mineralwasser- und Likörindustrie, in der Gasindustrie zu Behältern, Kesseln und Röhren, in der Gummiindustrie, in der chemischen Industrie, beispielsweise Salpetersäurefabrikation u. v. a. (s. *Chem.-Ztg.* **1924**, 65, 921 und **1925**, 571). Große Behälter (Tanks u. dgl.) setzt man, um sie nicht zu stark im Metall machen zu müssen, in Beton, muß sie aber alsdann durch eine Schicht aus Jute und Teer schützen; auch im sonstigen Gebrauch sind natürlich angreifende Zwischenstoffe, z. B. gewisse Klebestoffe, zur Etikettierung zu vermeiden. Auch für den Aluminiumdruck (s. Reproduktionsverfahren) wird Aluminiumblech benutzt. Die bei der Herstellung von Aluminiumblechartikeln sich ergebenden Abfälle werden auf Aluminiumbronzefarben durch mechanische Zerkleinerung verarbeitet (s. Bronzefarben). Das so gewonnene feine Aluminiumpulver dient für lithographische Zwecke, in Öl, Lack, Amylacetat u. a. (flüssiges Aluminium) sowohl als Anstrichfarbe wie als Schutzanstrichmittel, für die Herstellung von Explosivstoffen (s. d.), wie z. B. Ammonal, und in der Feuerwerkerei (s. d.).

Aluminium wird ferner an Stelle von Kupfer für elektrotechnische Zwecke, speziell für elektrische Leitungsdrähte (Kabel) mit und ohne Stahlseele, benutzt. Bei einer Leitungsfähigkeit von 60% (im Verhältnis zu Kupfer) ist der für Aluminium erforderliche Querschnitt zwar 1,66 mal größer als bei Kupferdraht von gleichem Leitungswiderstand; wegen des Verhältnisses der *spez. Gew.* von 2,68 zu 8,93 beträgt aber das für eine Aluminiumleitung erforderliche Gewicht nur 50% einer Kupferleitung von gleichem Leitungsvermögen. Trotzdem der Preis des Aluminiums z. Z. (1926) mit M. 2,37 für 1 *kg* Hüttenaluminium dem doppelten des Kupferpreises (M. 1,31) für 1 *kg*, im Gegensatz zu dem weit günstigeren Vorkriegspreisverhältnis, ziemlich nahekommt, ergibt sich doch noch eine Preisersparnis bei seiner Verwendung, wozu noch der Umstand tritt, daß es im Lande gewonnen und verarbeitet werden kann, das Kupfer jedoch von auswärts bezogen werden muß. Außerdem bietet die Verwendung von Aluminiumleitern infolge ihres nur halb so großen Gewichtes den Vorteil, daß Masten, Träger und Isolatoren weniger beansprucht werden; die Bruchfestigkeit von Aluminiumdraht ist allerdings geringer als die des Kupferdrahtes. Dieser Mangel wird aber, da die Aluminiumleitungen einen doppelt so großen Querschnitt erhalten, hierdurch mehr als ausgeglichen. In ihrem Verhalten gegenüber den Witterungseinflüssen haben sich die Aluminiumleitungen bewährt; besonders gerühmt wird, daß sich an ihnen nasser Schnee bei weitem nicht so anhängt, wie an den Kupferleitungen, wodurch sich die Gefahr des Reißens infolge der ungewöhnlichen Belastung sehr verringert. Die anfänglichen Schwierigkeiten des Verbindens der Kabelenden wegen des Mangels eines leicht anwendbaren Lotes sind jetzt durch mechanische Verbindungen verschiedener Konstruktion vollkommen überwunden.

Als sehr wertvoll für die Erhaltung der Korrosions- und Feuerbeständigkeit von der Hitze und Säuren ausgesetzten Metallen, wie Eisen, Kupfer, hat sich deren Veraluminierung erwiesen, die besonders von der FRIEDR. KRUPP A. G., Essen,

angewendet und von ihr Alitieren (s. Metallische Überzüge) benannt ist. Das Verfahren beruht auf der Eigenschaft des Aluminiums, in das unterlegte Metall allmählich, besonders in der Hitze, einzudringen und feste, widerstandsfähige Legierungen damit zu bilden, wobei eine oberflächliche Bildung von Aluminiumoxyd auch nach außenhin schützend wirkt. Auf die verschiedenste Weise will man dies erreichen: mittels Durchziehens des Gegenstands durch ein Aluminiumschmelzbad, durch Einbrennen eines Aluminiumanstrichs, durch Spritzguß, durch Einbetten in Aluminiumpulver und Erhitzen darin. So werden schon hitze- und säurebeständige Überzüge auf Kesseln, Roststäben, Ofenplatten u. a. erzeugt.

Nach SCHMIDT (*D. R. P.* 425 451) sollen aluminiumartige Werkstücke und Baustoffe von hoher mechanischer und chemischer Widerstandsfähigkeit dadurch erhalten werden, daß man unter hohem Druck hergestellte Preßlinge aus Aluminiumpulver im Stickstoffstrom erhitzt. Auf die Verwendbarkeit des Aluminiums zu elektrischen Ventil- oder Gleichrichter-Zellen, des amalgamierten Aluminiums als Reduktionsmittel für organische Substanzen besonders in Form von Aluminiumamalgam (s. Reduzieren) und zur Entwicklung von Wasserstoff (s. d.) kann hier nur hingewiesen werden.

Statistik. Bis 1915 wurden 82% der gesamten Aluminiumproduktion der Welt im Ausland und nur der Rest in Deutschland und Deutsch-Österreich zusammen, u. zw. in Zweigwerken der SCHWEIZERISCHEN ALUMINIUM-INDUSTRIE-A.-G. erzeugt, davon der geringere Teil in deren Werk in Bad Rheinfelden. Während des Krieges wurden im Deutschen Reiche mit Staatshilfe große Werke angelegt, von denen die in Horrem im Rheinland und Rummelsburg bei Berlin aufgelassen sind, das Erftwerk in Grevenbroich, das Werk in Bitterfeld und das Lautawerk in der Lausitz noch bestehen und unter der Firma VEREINIGTE ALUMINIUMWERKE zusammengefaßt werden; zu ihnen hat sich seit 1926 das von Bayern erbaute Innwerk mit 100 000 *PS* in Oberbayern gesellt, von denen die Hälfte auf Aluminiumerzeugnisse laufen soll. Sie können zusammen 40 000 *t* Aluminium erzeugen.

Außer diesen bestehen noch folgende Gesellschaften und Werke in Europa, u. zw. in der Schweiz die 1889 gegründete, aus der SCHWEIZERISCHEN METALLURGISCHEN GESELLSCHAFT hervorgegangene ALUMINIUM-INDUSTRIE A.-G. in Neuhausen am Rhein, die zu ihren älteren Werken in Neuhausen, Rheinfelden, Rauris, Lend-Gastein 1908 auch noch das große Werk in Chippis im Kanton Wallis mit einer Kapazität von 100 000 *PS* erbaut hat, in Frankreich die ebenfalls aus der SCHWEIZERISCHEN METALLURGISCHEN GESELLSCHAFT hervorgegangene SOCIÉTÉ ÉLECTROMÉTALLURGIQUE FRANÇAISE mit ihren Werken in Froges und La Praz, die COMPAGNIE DE PRODUITS CHIMIQUES D'ALAIS ET DE LA CAMARGUE mit ihrem Werk Calypso in St. Michel de Maurienne und andern Plätzen und einem Werk in Bourg (Kanton Wallis), die SOC. INDUSTRIELLE DE L'ALUMINIUM ET DES ALLIAGES, aus der von GEBR. BERNARD mit MINET zusammen begründeten Fabrik entstanden, ebenfalls in St. Michel de Maurienne, die SOC. DES FORCES MOTRICES ET USINES DE L'ARVE in Savoyen, die SOC. DES PRODUITS CHIMIQUES ET ÉLECTROMETALLURGIQUES DES PYRÉNÉES in Auzat, die SOC. ÉLECTROMÉTALLURGIQUE DE SUD-EST, Savoyen, und die SOC. D'ALUMINIUM DE SUD-EST bei Nesle, in Großbritannien die BRITISH ALUMINIUM CO. mit ihren Werken bei Foyers und Kinlochleven in Schottland und bei Orsières (Kanton Wallis); sie ist beteiligt an den STANGFJORDENS CHEMISKE FABRIKEN in Norwegen und hat noch die Ausnutzung der Wasserkräfte am Glomsfjord und in Kinsarock geplant. Im letzteren Lande bestehen ferner die auch mit englischem Kapital gegründete A. B. HOVANG FALDENE NORSKE ALUMINIUM COMP. und die ANGLO-NORWEGIAN ALUMINIUM COMP. bei Kristiansand, in Italien die SOC. ITAL. PER LA FABRICAZIONE DELL' ALUMINIO mit ihrem Werk in Bussi; auch in Süditalien ist ein großes Werk geplant. Eine europäische Konvention zwischen den großen Gesellschaften Deutschlands, Englands, Frankreichs und der Schweiz regelt die Preise und die Verkaufsgebiete.

In Nordamerika beherrscht die aus der PITTSBURG REDUCTION CO. (von Hall) hervorgegangene ALUMINIUM COMP. OF AMERICA die ganze Produktion und Verarbeitung· sie besitzt große Werke am Niagarafall, am Shawiniganfall in Canada, in Maryland, in Nordcarolina und auch in Norwegen.

In Spanien, Rußland und Japan sind Aluminiumwerke im Bau oder geplant.

Sämtliche Anlagen sind im wesentlichen in den Händen oder unter der Kontrolle von fünf großen Firmen:

1. ALUMINIUM COMP. OF AMERICA, Pittsburg,
2. BRITISH ALUMINIUM COMP., London,
3. ALUMINIUM FRANÇAIS, Paris,
4. ALUMINIUM-INDUSTRIE A.-G., Neuhausen am Rhein,
5. VEREINIGTE ALUMINIUMWERKE, Berlin.

Produktion: Die Aluminiumproduktion war von 1854 bis 1882 ausschließlich auf Frankreich beschränkt, das in dieser Zeit 27,2 *t* herstellte. Im Jahre 1883 begannen die Vereinigten Staaten sehr geringe Mengen (0,04 *t*) und 1885 Deutschland (10 *t*) und England (1,0 *t*) Aluminium herzustellen. Die deutsche Aluminiumfabrikation hörte aber 1889 wieder auf, dafür wurde aber 1890 in der Schweiz (40,5 *t*) die Fabrikation aufgenommen.

Der Preis des Aluminiums betrug in den Jahren (in M.) je 1 *kg*:

1854	800,—	1884	82,—	1895	3,—
1857	240,—	1890	25,10	1902	2,—
1859	160,—	1891	9,80	1909	1,40
1878	105,—	1892	5,—		

Produktion und Preise des letzten Jahrzehnts sind aus nachstehender Tabelle ersichtlich, die den statistischen Zusammenstellungen der METALLGESELLSCHAFT, METALLBANK UND METALLURGISCHEN GESELLSCHAFT, Frankfurt a. M. entnommen ist.

Produktion von Aluminium.

1000 metrische Tonnen	1913	1919	1920	1921	1922	1923	1924	1925	1926[1]
Frankreich	14,5	15,0	12,3	8,4	12,0	17,0	18,5	20,0	20,5
Schweiz						15,0	20,0	22,0	19,6
Deutschland	12,0	31,5	31,2	27,0	30,0	15,9	18,7	26,2	29,5
Deutsch-Österreich						1,5	2,2	3,0	2,7
England	7,6	8,1	8,0		5,0	8,0	12,0	15,0	7,2
Norwegen	1,5	3,1	5,6	7,0	4,9	13,3	22,0	22,0	21,5
Italien	0,8	1,7	1,7		0,8	1,5	2,0	1,8	1,8
Europa	**36,4**	**59,4**	**58,8**	**42,4**	**52,7**	**72,2**	**95,4**	**110,0**	**102,8**
Vereinigte Staaten[2]	20,9	58,1	62,6	24,5	33,6	58,5	68,3	62,0	89,3
Canada	5,9[3]	15,0[4]	12,0	8,0	10,0	10,0	8,0	8,0	17,9
Nordamerika	**26,8**	**73,1**	**74,6**	**32,5**	**43,6**	**68,5**	**76,3**	**70,0**	**107,2**
Produktion	**63,2**	**132,5**	**133,4**	**74,9**	**96,3**	**140,7**	**171,7**	**180,0**	**210,0**
Durchschnittspreis in New York in Cents per lb	23,64	32,14	30,61	21,22	18,68	25,41	27,03	27,17	—
Desgl. in $ für 1000 *kg*	521,17	708,56	674,84	467,82	411,83	560,10	595,91	599,00	—
Wert der Produktion in Mill. $	**32,9**	**93,9**	**90,0**	**35,0**	**39,7**	78,8	**102,3**	**107,8**	—

Verbrauch von Aluminium.

1000 metrische Tonnen	1913	1919	1920	1921	1922	1923	1924	1925
Deutschland						21,3	23,0	32,6
Schweiz	20,7	41,8	35,2	16,0	27,0	5,7	7,5	7,0
Übriges Europa						5,2	7,0	5,0
Frankreich	7,0	16,9	14,5	8,0	10,0	17,9	19,3	19,0
England	5,0	9,0	11,0	6,0	8,0	10,8	17,0	17,5
Italien	1,0	1'9	2,0			3,2	4,4	8,3
Europa	**33,7**	**69,6**	**62,7**	**30 0**	**45,0**	**64,1**	**78,2**	**89,4**
Asien (Japan)	**0,3**	**1,5**	**2,0**	**3,0**	**3,0**	**4,0**	**6,0**	**4,0**
Amerika (Vereinigte Staaten)	**31,2**	**61,5**	**76,5**	**37,5**	**53,6**	**75,6**	**86 5**	**85,9**
Verbrauch	**65,2**	**132,6**	**141,2**	**70,5**	**101,6**	**143,7**	**170,7**	**179,3**

Die Gestehungskosten für 1 *kg Al* gab NISSEN 1918[5] wie folgt an:

35 *KWh* à 0,7 Ct.	= 0,25 Fr.	= 0,20 M. (100 Fr. = 80 M.)
2 *kg* Tonerde à 25 Ct.	= 0,50 „	= 0,40 „
0,8 *kg* Elektrodenkohle à 35 Ct.	= 0,28 „	= 0,22 „
0,12 *kg* Kryolith à 40 Ct.	= 0,05 „	= 0,04 „
0,05 *kg* Fluorid à 50 Ct.	= 0,03 „	= 0,02 „
0,25 Arbeitsstunden à 60 Ct.	= 0,15 „	= 0,12 „
Verschiedenes	= 0,15 „	= 0,13 „
	1,41 Fr.	= 1,13 M.

[1] Nach ANDERSON; s. Aluminium, **1927**, H. 1.

[2] Mangels amtlicher Produktionszahlen für Aluminium wurden die von A. W. MELLON, Hauptaktionär der ALUMINUM CO. OF AMERICA, angegebenen Zahlen eingesetzt.

[3] Lt. MINERAL RESOURCES.

[4] Lt. *Mineral Industry.*

[5] *Chem. metallurg. Engin.* **1918**, 804.

TRÖGER[1] schätzt die Herstellungskosten in Deutschland um 51 Pf. höher wegen der höheren Strom- und Materialkosten. Heute (1927) wird man noch höhere Werte, auch für die Löhne einsetzen müssen. Welchen Einfluß die Stromkosten ausüben können, mag man daraus erkennen, daß diese heute von sachverständiger Seite zu 20% der Gesamtkosten angenommen werden.

Was die Rohmaterialfrage anlangt, so sei kurz bemerkt, daß die deutschen Fabriken z. Z. noch viel südfranzösischen Bauxit verarbeiten, daß sie solchen aber auch aus österreichischen und siebenbürgischen Lagern sowie aus Istrien zu beziehen vermögen und nötigenfalls auf die vielen und guten Kaolin(Ton-)funde zurückgreifen könnten.

Literatur: ASKENASY, Aluminium. Einführung in die technische Elektrochemie. 1916, 2. – BERG, Aluminium und Aluminiumlegierungen, ihre Werte für Technik und Wirtschaft 1924. – BILLITER, Die elektrochemischen Verfahren der Großindustrie. 1918, 3. – BORCHERS, Aluminium. 1921. – CZOCHRALSKI, Die Verwendungsgebiete des Aluminiums, *Ztschr. Metallkunde*, Januar **1922**. – DEBAR (Winteler), Die Aluminiumindustrie. 1925, 2. Aufl. – St. Claire-DEVILLE, De l'Aluminium. Paris 1859. — ERDMANN, Aluminium, seine Eigenschaften und seine Bearbeitung in Industrie und Handwerk. 1926. — GAUTSCHI, Die Aluminiumindustrie. Rascher & Cie., Zürich 1925. – KRAUSE, Das Aluminium und seine Legierungen. 1921, 2 Bde. — REGELSBERGER, Die chemische Technologie der Leichtmetalle und ihrer Legierungen. 1926; dort findet sich auch die Originalliteratur, der die vorstehenden Angaben zum größten Teil entnommen sind. – RICHARDS, Aluminium. 1896, 3. Aufl. – Die Fachzeitschrift Aluminium, Verlag Hohenleuben (Kr. Greiz).

Für Anfragen in Sachen der Aluminiumtechnik und -wirtschaft besteht die Aluminiumberatungsstelle in Berlin W 8, Französische Straße 55/56. *F. Regelsberger.*

Aluminium-Blitzlicht s. Photographie unter Blitzlichtpulver.

Aluminium-Bronze s. Bronze und Bronzefarben.

Aluminium-Messing s. Messing.

Aluminiumlegierungen. Hierunter sollen hier nur die verstanden sein, in denen Aluminium vorherrscht; Legierungen, die Aluminium (allein oder mit noch anderen Metallen) nur als Zusatz zu einem anderen, die Hauptmenge ausmachenden Grundmetall enthalten, sind bei den Legierungen des betreffenden Grundmetalls behandelt (s. auch Legierungen). Die Aluminiumlegierungen verdanken ihre technische Bedeutung in erster Linie dem geringen spezifischen Gewicht des Aluminiums, das durch Zusätze anderer Metalle in nicht zu großen Mengen nicht beträchtlich erhöht wird. Ferner sind die Aluminiumlegierungen, gleich dem Reinaluminium, gegen eine Reihe von korrodierenden Angriffen, insbesondere schwache Säuren, verhältnismäßig beständig (s. Aluminium Bd. **I**, 247). Die Zusätze anderer Metalle zum Reinaluminium, also der Gebrauch von Legierungen an Stelle des reinen Metalls, sind für technische Zwecke meist deshalb erforderlich, weil reines Aluminium eine zu geringe Festigkeit hat, die durch das Legieren stark erhöht werden kann. Als Zusatzmetalle kommen im wesentlichen in Betracht: Magnesium, Kupfer, Zink, Silicium, ferner Eisen, Nickel, Zinn, Mangan und Lithium. (Betreffend Allgemeines über Aluminiumlegierungen, insbesondere Zustandsdiagramme u. s. w., s. Legierungen.)

Beim Guß neigen die Aluminiumlegierungen meist zum Lunkern und zur Bildung großer Krystalle. Ein Zusatz von Eisen oder Nickel vermindert die Lunkerbildung; eine feinkrystalline Struktur wird vorzugsweise in besonders behandelten Silicium-Aluminium-Legierungen erreicht (s. S. 262). Die meisten Aluminiumlegierungen sind bei nicht zu hohem Gehalt an Zusatzmetallen walz- und preßbar; durch diese Verarbeitung werden die gesamten Festigkeitseigenschaften erheblich verbessert; ein nachträgliches Kaltwalzen (bei Blechen) oder Ziehen (Stangen und Draht) erhöht die Zugfestigkeit und Härte noch weiter; die Dehnung fällt dann aber ab.

Für Formguß werden dem Aluminium vorzugsweise zugesetzt Kupfer, Zink, Magnesium und Eisen; ein Zinnzusatz erleichtert die Bearbeitbarkeit mit schneidenden Werkzeugen.

Aus der Fülle der vorgeschlagenen und im Gebrauch befindlichen Legierungen seien die nachfolgenden als Beispiele aufgeführt.

---

[1] *Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **1919**, 717.

Aluminiumgußlegierungen.

Gehalt an						Zugfestigkeit kg/mm^2	Dehnung %	Bemerkungen
Cu %	*Zn* %	*Mg* %	*Fe* %	*Sn* %	*Al* %			
3–6	–	–	–	–	Rest	12		
3–5	–	–	1–2	–	„	bis 18	5?	
–	5	–	–	–	„	10		
–	33,3	–	–	–	66,6	18–24	1	Alzenmetall
8	12	–	–	–	80	20		
2	10	–	–	–	88	14		
–	–	2–4	–	–	Rest	20	5	Magnalium
–	3–5	2–4	–	–	„			Zimalium
bis 8	–	–	–	bis 5	„			gut bearbeitbar
2,5	–	–	1	10	„	14	4	
3,5	7,5	–	Ni 0,5	5	„	16	2	
2–3	15	–	Mn 0,4	–	„			

In neuerer Zeit hat für Gußzwecke eine große Bedeutung gewonnen das Silumin, eine besonders behandelte Silicium-Aluminium-Legierung. Nach *E. P.* 158827 gelingt es nämlich, eine Schmelze aus Aluminium mit 5–25, vorzugsweise 12,5% Silicium (der eutektischen Zusammensetzung) durch Behandlung mit Alkalifluorid zu besonderer Feinkörnigkeit beim Erstarren zu bringen, wodurch Legierungen mit hoher Festigkeit und großer Zähigkeit erzielt werden. CZOCHRALSKI fand in Silumin 18–23 kg/mm^2 Zugfestigkeit bei 5–10% Dehnung (*Ztschr. Metallkunde* **14**, 3 [1922] und **15**, 3, 78 [1923]).

Auch mit einigen Prozent Silber wird Aluminium legiert zur Erzielung leichter, verschleißfester und chemisch beständiger Legierungen für feine Apparateteile.

Aluminiumlote sind vorzugsweise hochaluminiumhaltige Legierungen mit Zink-, Zinn- auch Cadmiumzusätzen; sie dienen zum Löten des Aluminiums und seiner Legierungen (s. Löten).

Als Zusätze für Preß- und Walzlegierungen des Aluminiums kommen in erster Linie in Betracht Magnesium, Kupfer und Zink. Den als Magnalium bezeichneten reinen Magnesium-Aluminium-Legierungen kommt eine Bedeutung kaum noch zu; dagegen hat sich zur wohl wichtigsten Legierung das Duralumin der DÜRENER METALLWERKE entwickelt (*D. R. P.* 170085, 244554). Es enthält etwa 0,5% Magnesium, 3,5–5,5% Kupfer und 0,5–0,8% Mangan; seine Eigenart liegt darin, daß es nach dem Walzen durch ein Abschrecken von etwa 500° mit anschließender mehrtägiger Lagerung eine erhebliche Verbesserung der gesamten Festigkeitseigenschaften zeigt. In dem so veredelten Duralumin werden folgende Festigkeitszahlen erzielt: Zugfestigkeit 36–46 kg/mm^2, Dehnung 25–18%. Duralumin ist außerdem chemisch gut beständig und leicht durch Ziehen u. s. w. weiterzuverarbeiten. In neuerer Zeit werden Aluminiumlegierungen anderer Zusammensetzung auf den Markt gebracht, die ähnlich wie dieses veredelbar sind und auch ähnliche Festigkeitswerte zeigen, z. B. Skleron und Aeron (mit einem Lithiumgehalt), Lautal (veredelbare Silicium-Aluminium-Legierung), Aludur (*Ztschr. Metallkunde* **14**, 465 [1922], **15**, 287, 288 [1923], **17**, 77 [1925]). Montegal, mit einem geringen Gehalt an Magnesiumsilicid und Calciumsilicid, soll als Leitungsmaterial dienen, Constructal 2 und 8 mit geringen Mengen Magnesiumsilicid, Kupfer und Titan als Konstruktionsmaterial. Die Legierung *KS*-Seewasser enthält 3% *Mg*, 3% *Mn* und 0,5–1% *Sb*. Von ausländischen Nachahmungen des Duralumins seien erwähnt das russische Koltschugaluminium, mit einem geringen Nikelzusatz, das französische Alferium und Aldal.

Eine Aluminium-Silicium-Eisen-Legierung findet im Stahlwerksbetrieb Verwendung zur Desoxydation des gefrischten Stahles. *E. H. Schulz.*

Aluminiumverbindungen (s. auch Permutite, Ton, Ultramarin). Wie lange die Menschheit schon Tonerdeverbindungen technisch verwertet, zeigt uns

eine Stelle aus des PLINIUS Historia Naturalis, an der er von der Verwendung von „alumen“ als Beize zum Färben von Geweben spricht[1]. PLINIUS machte noch keinen Unterschied zwischen Eisenvitriol und Alaun, die ja beide dieselbe styptische Wirkung ausüben. Und diese Unkenntnis über das Wesen des Alauns herrschte, bis PARACELSUS die Eigenschaften des Alauns näher studierte und den Eisenvitriol wegen seiner metallischen Base vom Alaun trennte. 1754 zeigte dann MARGGRAF, daß die dem Alaun zugrunde liegende Base nicht mit Kalkerde identisch sei. 1797 stellten CHAPTAL und VAUQUELIN den Alaun endgültig als ein aus schwefelsaurem Kalium und aus Aluminiumsulfat bestehendes Doppelsalz fest. 1827 gewann OERSTED Aluminiumchlorid aus Tonerdehydrat, und im gleichen Jahre gelang dann WÖHLER noch die Gewinnung des elementaren Aluminiums aus Aluminiumchlorid.

Der Alaun, der das ganze Mittelalter hindurch die einzige technisch verwendete Aluminiumverbindung gewesen war, blieb dies auch bis vor einigen Jahrzehnten. Er wurde bis zum 15. Jahrhundert hauptsächlich aus dem Orient nach Europa gebracht. Doch soll schon um 1192 die erste europäische Alaunfabrik auf der Insel Ischia bei Neapel bestanden haben. Große Bedeutung hatten während des ganzen Mittelalters die päpstlichen Alaunsiedereien in Tolfa bei Civita Vecchia, die noch heute in Betrieb sind. Eine ganze Reihe von Päpsten förderte die Alaunwerke, die eine ihrer hervorragendsten Einnahmequellen bildeten, aufs eifrigste; so weit ging ihr Interesse, daß einer von ihnen, nämlich PIUS II., persönlich das ganze Verfahren der Alaunbereitung niederschrieb. In Deutschland treffen wir im 16. Jahrhundert bereits mehrere Alaunsiedereien an, so bei Lüneburg, bei Plauen und bei Saalfeld. Von dem technischen Verfahren eines im Beginn des 18. Jahrhunderts in Betrieb genommenen Alaunwerkes bei Freienwalde in der Mark Brandenburg berichtet P. MARTELL (*Chemische Ind.* 35, 2, [1912]). Um 1800 erfreute sich der Lütticher Alaun eines besonders guten Rufes wegen hervorragender Reinheit. Von BLEIBTREU wurden um diese Zeit die Alaunhütten in der Haardt begründet.

Die ganze alte Alaunindustrie ging von 2 Rohstoffen aus, vom Alaunstein (Alunit) oder vom Alaunschiefer. Die Verarbeitung dieser Rohmaterialien gehört heute schon fast ganz der Geschichte an; in Preußen und in Böhmen ist die Förderung von „Alaunerzen“ überhaupt ganz eingestellt worden. Wegen ihrer großen historischen Bedeutung sei die Fabrikation hier kurz geschildert.

Der Alaunstein ist das Einwirkungsprodukt von vulkanischer schwefliger Säure auf ein trachytisches Gestein. Das hervorragendste Vorkommen ist das von Tolfa bei Civita Vecchia. Der Alaunstein enthält schon alle für den fertigen Kalialaun nötigen Bestandteile, u. zw. etwa 35,5—38,6% Schwefelsäure, 34—39,6% Tonerde, 9—10,4% Kali sowie 12,2—16,7% Wasser. Das Material wurde in niedrigen Schachtöfen von Kalkofenform geröstet, was 2—3 Monate erforderte; das geglühte Produkt wurde dann in gemauerten Behältern durch häufiges Befeuchten mit Wasser in einen Brei verwandelt, aus dem man nach einiger Zeit durch heißes Wasser das Kaliumaluminiumsulfat herauslöste. Die Lösung dampfte man bis zum *spez. Gew.* 1,14 ein und überließ sie dann der freiwilligen Krystallisation. Die Krystalle wurden nochmals gelöst, wobei ein feiner roter Schlamm von Eisenoxyd zurückblieb; dann dampfte man wieder ein und erhielt so den „kubischen“ oder „römischen“ Alaun, der sehr rein war.

Das zweite Material, das in Betracht kam, ist der Alaunschiefer. Dies ist ein dem Tonschiefer ähnliches, Ton, fein verteilten Schwefelkies, Calciumcarbonat und Magnesiumcarbonat enthaltendes Gestein. Die ihm nahestehende Alaunerde hat fast die gleiche chemische Zusammensetzung und unterscheidet sich nur durch ihre lockere, erdige Beschaffenheit von dem Alaunschiefer. Der wesentliche Unterschied beider Materialien gegenüber dem Alaunstein liegt darin, daß sie beide keine oder doch bei weitem keine ausreichende Menge Kaliumsalz enthalten. Dieses mußte also bei der Darstellung zugesetzt werden. Man arbeitete etwa folgendermaßen: Das zunächst einmal geröstete Erz wurde zur Verwitterung durch die Atmosphärilien 1—2 Jahre an freier Luft in Halden gelagert. Hierbei entsteht aus dem Eisenkies Eisensulfat und freie Schwefelsäure. Diese beiden wirken langsam zersetzend auf den Ton ein, wobei sich schwefelsaure Tonerde und ein basisches Eisensulfat bilden. Nach der Verwitterung wurden die Erze einer zweiten Röstung unterworfen und dann das entstandene Tonerdesulfat ausgelaugt. Die ev. durch Gradieren angereicherte Lauge wurde nun eingedampft, die Hauptmenge des vorhandenen Eisenvitriols zur Krystallisation gebracht und dann durch Zusatz eines Kaliumsalzes der Alaun ausgefällt.

[1] PLINIUS, Historia Naturalis 35, 15 [52]: In Cypro candidum et nigrius (alumen), exigua coloris differentia, cum sit usus magna, quoniam inficiendis claro colore lanis candidum liquidumque utilissimum est, contraque fuscis aut obscuris nigrum.

Über die Verarbeitung der Leucite $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$, die als Rohmaterial für die Gewinnung von Alaun, Tonerde sowie für Pottasche und Kaliumchlorid in Italien eine gewisse Rolle spielen, s. 290.

Es ist verständlich, daß man zuerst mit der Verarbeitung von solchen Rohmaterialien begann, die alle 3 oder doch 2 Bestandteile des gewünschten Kalialauns schon im rohen Zustand enthalten. Mit dem Anwachsen des Bedarfes an Tonerdepräparaten und der Vervollkommnung der chemischen Arbeitsmethoden aber wurde es wichtiger, von einem reichlich zu Gebote stehenden Rohstoff auszugehen, als von einem, der sich in seiner Zusammensetzung dem darzustellenden Produkt schon am meisten näherte; d. h., man suchte an Stelle des verhältnismäßig seltenen Alunits und Alaunschiefers häufiger vorkommende Materialien zu verwenden. Hier boten sich nun Kryolith, Ton und andere Silicate und endlich Bauxit dar; auch Phosphate wurden zur Darstellung von Tonerdeverbindungen benutzt (*Chem. Ztrlbl.* **1906**, I, 1710); doch gewann dieses Material nur ganz geringe Bedeutung. Alle diese Rohstoffe enthalten vom Endprodukt, dem Alaun, nur das Aluminium. Schwefelsäure und Kalium treten erst bei der Fabrikation hinzu.

Kryolith wurde früher von Grönland viel nach Europa importiert zur Darstellung von Tonerdeverbindungen. Jetzt ist er für diese Verwendung schon lange zu teuer geworden, und seit Beginn der Achtzigerjahre des letzten Jahrhunderts wird in Europa kaum mehr Kryolith auf Tonerde verarbeitet.

Für die heutige Gewinnung des Alauns, wie auch der anderen Aluminiumverbindungen, kommen Ton und andere Silicate, wie Leucit, Labradorstein u. s. w. und vor allem Bauxit als Ausgangsmaterialien in Betracht.

Über die Gewinnung und Zusammensetzung von Kaolin, Ton, s. Tonwaren; über Bauxit, s. Bd. **I**, 294.

Vorstehende Mineralien können nach 2 grundsätzlich verschiedenen Verfahren aufgeschlossen werden, nach dem sauren oder nach dem alkalischen Verfahren. Das alkalische Verfahren ist für den Aufschluß von Silicaten nicht brauchbar, da ein beträchtlicher Teil des teuren Alkalis durch die Kieselsäure ohne Nutzen verbraucht wird und damit verlorengeht. Es kommen daher nur kieselsäurearme Bauxite dafür in Betracht. Das saure Verfahren arbeitet in dieser Beziehung vorteilhafter, da fast die gesamte Kieselsäure unaufgeschlossen im Rückstand verbleibt, die als *Si*-Stoff in der Mörtelindustrie (s. Mörtel) ausgedehnte Verwendung findet; jedoch macht die Gewinnung eisenfreier Salze, die nach dem alkalischen Verfahren leicht zu erhalten sind, große Schwierigkeiten (s. Aluminiumoxyd). Es gelang daher zunächst nicht, auf diesem Wege ein eisenfreies Aluminiumsulfat zu bekommen. Trotzdem dieses Salz große Vorteile gegenüber dem Alaun besitzt, konnten die Alaune noch lange Zeit ihre Bedeutung behalten, weil sie sich infolge ihrer geringen Löslichkeit und guten Krystallisierbarkeit selbst aus eisenhaltigen Laugen leichter rein gewinnen lassen.

Nun ist aber die technische Überlegenheit des Aluminiumsulfates gegenüber dem Kalialaun zu groß, als daß man sich bei der Verwendung des Kalialauns hätte beruhigen können. Der Kalialaun, $K_2Al_2(SO_4)_4 \cdot 24\,H_2O$ (*Mol.-Gew.* = 949), enthält 10,8% Al_2O_3. Das Aluminiumsulfat, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\,H_2O$ (*Mol.-Gew.* = 667), enthält dagegen 15,5% Al_2O_3. In diesem Verhältnis (rund 2:3) steht nun auch die Wirksamkeit gleicher Gewichtsmengen der beiden Verbindungen, denn es handelt sich bei den meisten technischen Verwendungen nur um den Tonerdegehalt. Gleich große Mengen Tonerde bedingen also in Gestalt von Alaun um die Hälfte höhere Kosten an Verpackung, Fracht u. s. w. gegenüber dem Aluminiumsulfat. Und außerdem geht bei der Verwendung des Kalialauns noch das wertvolle Kalium nutzlos verloren. Der billigere Natronalaun, $Na_2Al_2(SO_4)_4 \cdot 24\,H_2O$ (*Mol.-Gew.* = 917), enthält zwar etwas mehr Tonerde (11,2%); jedoch stieß die technische Darstellung auf derartige Schwierigkeiten, daß auch dieser kein vollwertiger Ersatz war.

Als daher in dem Bauxit ein geeigneter Rohstoff für den alkalischen Aufschluß gefunden wurde, gab man das saure Verfahren in der Technik größtenteils auf.

Die beiden technischen Lösungen dieses alkalischen Verfahrens, der pyrogene Aufschluß nach LE CHATELIER und MORIN und der nasse Aufschluß nach BAYER lieferten ein ganz reines Tonerdehydrat, das man nur in Schwefelsäure zu lösen brauchte, um Tonerdesulfat darzustellen. Damit hatte der Alaun seine Bedeutung im wesentlichen verloren, und sein Verbrauch nahm von Jahr zu Jahr ab. An seine Stelle aber trat der konzentrierte Alaun, das Aluminiumsulfat. Nur für minderwertige Sorten Aluminiumsulfat wendet man heute noch den sauren Aufschluß an.

Vollkommen in den Hintergrund des Interesses ist das saure Verfahren aber dadurch getreten, daß das nach dem alkalischen Verfahren dargestellte Tonerdehydrat das Ausgangsmaterial einer aufblühenden großen Industrie geworden ist, der Aluminiumindustrie. Die Versorgung der Aluminiumindustrie mit möglichst reinem Aluminiumoxyd ist heute die überwiegende Aufgabe der Tonerdeindustrie.

Das von PENIAKOFF [1893] eingeführte Verfahren des Bauxitaufschlusses hat trotz seiner Originalität keine sehr große Bedeutung erlangt. Vor fast 20 Jahren wurde von SERPEK ein Verfahren zur Gewinnung von Tonerdehydrat ausgearbeitet, dessen Überführung in den Großbetrieb jedoch bis jetzt nicht geglückt ist (s. auch Aluminiumnitrit). In neuester Zeit haben alle Verfahren, nach denen man auch kieselsäurereiche Bauxite oder Silicate verarbeiten kann, sehr an Bedeutung gewonnen; denn jene Bauxitlager, deren Bauxit einen Kieselsäuregehalt von nur 3% oder weniger aufweist, werden infolge des ständig steigenden Bedarfs der Aluminiumindustrie außerordentlich schnell abgebaut. Wenn auch durch eifrige Schürfarbeit immer wieder neue Vorkommen entdeckt werden, so besteht doch die Befürchtung, daß ein Knappwerden des Ausgangsmaterials eintritt. Silicate kann man aber, wie schon erwähnt wurde, vorteilhaft nur nach dem sauren Verfahren aufschließen. Diese Verfahren, wie auch das HAGLUND-Verfahren, nach dem reines Aluminiumoxyd auf elektrothermischem Wege gewonnen wird, werden später (s. Aluminiumoxyd) besprochen werden.

Nach Einführung des alkalischen Aufschlusses nahm die Tonerdeindustrie zunächst einen großen Aufschwung. Neben der Verwendung des Aluminiumoxyds in der Aluminiumindustrie schuf vor allem der gesteigerte Bedarf der rasch zunehmenden Papierfabrikation an Tonerdesulfat eine große Absatzmöglichkeit. Dieser Aufschwung kommt in den wachsenden Mengen des fabrizierten Aluminiumsulfats zum Ausdruck. Außer Alaunen, Aluminiumsulfat und vor allem Aluminiumoxyd haben von den in diesem Beitrag beschriebenen Verbindungen nur noch das wasserfreie Aluminiumchlorid, das in neuester Zeit besonders zum Raffinieren und Cracken von Erdöl gebraucht wird, und das Natrium-Aluminium-Fluorid, das bei der elektrolytischen Darstellung von Aluminium aus Tonerde Verwendung findet, größere technische Bedeutung. Die Entwicklung der Fabrikation von Aluminiumoxyd für die Aluminiumindustrie scheint heute noch ungehemmt weiter ausdehnbar. Dagegen ist in der Aluminiumsulfaterzeugung eine bedenkliche Stagnation eingetreten. Trotz der dauernden Zunahme des Papierverbrauches geht in den letzten Jahren der Konsum an Aluminiumsulfat zum Leimen von Papier eher zurück, als daß er zunähme; der Grund hierfür liegt in der Einführung geänderter Leimverfahren, bei denen vielfach Surrogate statt des Tonerdesulfats benutzt werden. Da trotzdem in Deutschland noch neue Tonerdesulfatfabriken entstanden sind, so herrscht augenblicklich eine große Überproduktion auf dem deutschen Tonerdesulfatmarkt. Auch der in den letzten Jahren stark angewachsene Export vermag nicht bei der großen Konkurrenz auf dem Weltmarkte der Tonerdesulfatfabrikation einen angemessenen Nutzen zu gewährleisten.

Die technisch wichtigen Aluminiumsalze organischer Säuren wie ***Aluminiumacetat, -formiat, -lactat, -oleat, -oxalat, -palmitat, -stearat*** sowie das ***harzsaure Aluminium*** sind unter den betreffenden Säuren beschrieben.

Bevor nun die Beschreibung der einzelnen technisch wichtigen Aluminiumverbindungen erfolgt, soll eine Übersicht über diejenigen meist durch die deutsche Patentliteratur bekanntgewordenen Verfahren zum Aufschluß der Rohmaterialien unter Benutzung der vorzüglichen Übersichten von *Bräuer-d'Ans* gegeben werden.

Diejenigen Verfahren, die technische Bedeutung besitzen, bzw. vielleicht erlangen können, werden dann eingehender unter den betreffenden Verbindungen kritisch abgehandelt werden.

1. Verarbeitung von Ton und andern Aluminiumsilicaten, Schlacken.

D. R. P.		
87908	F. Brünjes	Abscheidung der SiO_2 durch Zusatz von organischen Substanzen beim Aufschluß mit H_2SO_4.
173 902	W. T. Gibbs	Mit Mineralsäuren unter Zusatz von H_2SiF_6.
232 563	*Griesheim*	Anwendung von H_2SO_4 in mindestens doppeltem Überschuß.
244 538	Richter & Richter	Mineral vorher unter Luftabschluß glühen.
286 366	C. A. Beringer	Druckerhitzung mit SO_2 und Luft.
70 549	J. Heibling	Erhitzen mit $(NH_4)_2SO_4$ und K_2SO_4 bis etwa 300°.
198 707	L. Rinmann	Erhitzen mit $(NH_4)_2SO_4$ bis etwa 400°.
359 975	J. D. Riedel A. G.	Aufschluß mit Ammonsulfat { bei Temperaturen um etwa 330°;
360 201, 388 996, 376 717	L. Hess	nach vorherigem Lagern der Reaktionsmischung in einem großen Überschuß;
386 614	J. D. Riedel A. G.	Auslaugen der Reaktionsmasse mit Mutterlauge im Heißwasserofen.
425 222	M. Buchner	Aufschluß mit Ammoniumbisulfat.
312 960	G. Muth	Aufschluß mit H_2SO_4 { in zerstäubter Form;
383 435	W. Schumacher	in Dampfform.
299 121, 303 923, 388 168	M. Buchner	Aufarbeitung der sauren Aufschlußlauge { NH_3-Fällung { der Hydroxyde; der basischen Sulfate. über Ammoniakalaun;
380 234	Norsk Aluminium Co.	über Kalialaun.
369 233	*Griesheim*	Aufschlußmasse, erhalten mit H_2SO_4 oder HCl, thermisch zersetzen und Al_2O_3 chemisch oder physikalisch isolieren.
411 580	*Griesheim*	Vorrichtung für das Verfahren des *D. R. P.* 369 233.
301 614	Papierfabrik Köslin	Aufschluß mit Bisulfat { in Gegenwart von BaO_2 bei 300—400°.
301 641, 303 981	R. Linkmeyer	mit Wasser im Verhältnis 1:1 verdünnt.
339 211, 339 819, 365 348	A. S. For Elektrokemisk Ind.	Calcinierter Ton mit verdünnter HNO_3 behandelt. Aufschluß von Plagioklasgestein { mit NO_2; mit verdünnter HNO_3.
339 893	H. I. Goldschmidt	Abscheidung von Al_2O_3 aus $Al(NO_3)_3$ durch thermische Zersetzung.
12 947	H. Müller	Glühen mit Alkalien, Kohle und Kalk und Bildung
182 442	M. Packard	von Alkalialuminat, s. auch Absatz 2*b*.
275 287	Ch. A. Beringer	Aufschluß mit $BaSO_4$ und Kohle, s. auch Absatz 2*b*.
300 092	W. Borchers	Glühen mit Gips und Reduktionsmittel, Auslaugen mit $NaOH$.
300 684		Glühen mit Gips bei etwa 1000°, Auslaugen mit H_2O oder H_2SO_4.
322 844	H. Fleissner	Rösten mit Gips bei niederen Temperaturen.
306 355	P. Askenasy & V. Gerber	Glühen mit Witherit und Kalkstein, unter Zusatz von $NaCl$.
332 389	Norsk Aluminium Co.	Glühen mit Kalkstein und Natriumsalzen.
369 826	W. Boehm	Aufschluß mit Natronlauge unter Einwirkung von Wechselstrom.
355 302	Metallbank	Aufschluß von Hüttenschlacken mit Kalk und Soda.
407 484	Dorr. company	Apparat zum kontinuierlichen Aufschließen und Auslaugen.

2. Verarbeitung von Bauxit.

a) Saure Verfahren mit Schwefelsäure.

167 419	P. Spence & Sons	Herstellung eines basischen Sulfates der Formel $Al_2O_3 \cdot 2\,SO_3$.

b) Pyrogene Verfahren.

1 736	K. LIEBER	Zersetzen mit $NaCl + H_2SO_4$, unter Gewinnung von Na_2CO_3 und $Al(OH)_3$.
52 726	F. LAUR	Unter Zusatz von Na_2CO_3 oder $NaOH$, so daß Na_3AlO_3 entstehen kann.
7 256	I. C. H. BEHNKE	Glühen unter Zusatz von Fe_2O_3.
62 265	E. FLEISCHER	Glühen unter Zusatz von Fe und CaO.
230 118	HANS MÜLLER	Ausscheidung der S-Fe-Verbindung als $CaFeS_3$.
12 947	HUGO MÜLLER	Spaltung durch Glühen mit Alkalien und CaO.
182 442	M. PACKARD	(wie vorstehend)
80 063, 93 952, 247 763	A. PENIAKOFF	Glühen mit Sulfat, Kohle und Eisenoxyd (bzw. Pyrit) in solchen Mengenverhältnissen, daß der S als SO_2 entweicht.
107 502	E. RAYNAUD	Vorbereitung des Materials für vorstehenden Prozeß.
180 554, 185 030	A. CLEMM	Ausfällen der Aluminatlaugen mit SO_2. / H_2S.
19 767	A. TEDESCO	Glühen mit $BaSO_4$ oder BaS + Kohle.
93 857	A. PENIAKOFF	(wie vorstehend)
244 221	CH. A. BERINGER	Überleiten von HCl-Gas über $BaSO_4$ und Bauxit in Glühhitze.
275 287	CH. A. BERINGER	Aufschluß mit $BaSO_4$ und Kohle unter Zusatz von CaO.
5 589	B. CONRADI und G. ROSENTHAL	Behandeln der Bauxite mit Na_2S-Lösung.
407 927	HAGLUND	Schmelzen im elektrischen Ofen mit Pyrit.

c) Pyrogene Verfahren mit Soda nach LOEWIG (LE CHATELIER, DEVILLE-PÉCHINEY).

93, 1 650, 19 784, 70 175	LOEWIG	Ausrühren der Aluminatlauge mit Kalk unter Bildung von $NaOH$ und Calciumaluminat und Umwandlung dieses in $Al(OH)_3$ und $CaCl_2$. Vgl. ferner die *D. R. P.* 89119 und 108 835, *E. P.* 10252 [1896] von PENIAKOFF über Umwandlung von Calciumaluminat in $Al(OH)_3$ und Alkalialuminat mit Na_2CO_3. Bauxit mit Na_2CO_3 glühen, Lauge mit CO_2 fällen. Herstellung von $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,CO_2 \cdot 5\,H_2O$; $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot CO_2 \cdot 3\,H_2O$.
377 664	E. COLLET	Verschmelzen mit Na_2CO_3 und CaO zu Aluminat im elektrischen Ofen.

d) Aufschluß mit Natronlauge nach BAYER.

α) Grundlegende Patente.

43 977	K. I. BAYER	Zersetzen der Aluminatlauge durch Ausrühren mit $Al(OH)_3$.
65 404	K. I. BAYER	Ablaugen vorstehenden Verfahrens zum Bauxitaufschluß unter Druck.

β) Mit dem BAYERschen Aufschluß zusammenhängende Verfahren.

299 072	A. PRAGER	Glühen des Rohmaterials vor dem Aufschluß.
381 348	M. PLATSCH	Reduzierende Röstung vor dem Aufschluß.
299 652	I. SZIRMAY und A. TETÉTLENI	Anwendung von Natronlauge bestimmter Konzentration.
355 301	SCHWEIZER SODAFABRIK	Aufschluß im Homogenisierapparat.
174 698	G. LEVI	Druckaufschluß von Doppelsilicaten.
284 601	F. HIRSCH und F. RUSS	Behandlung der Aluminatlauge mit Ozon.
299 653	I. SZIRMAY und A. TERÉTLENI	Fällen der Aluminatlauge durch stufenweise Verdünnung mit Wasser.
305 364	ELEKTRO-OSMOSE A. G.	Fällen der Aluminatlauge; Reinigung des gefällten $Al(OH)_3$ durch Elektrodialyse.
311 368	E. S. FICKES	Fällen der Aluminatlauge in besonderem Fällappararat.

γ) Verfahren bei Atmosphärendruck.

67 504	A. BRADBURN & D. PENNOCK	Behandeln mit $NaOH$ und Glühen des Rückstandes.
175 416	F. CURTIUS & Co.	Natronlauge im Verhältnis von etwa 1 Tl. Na_2O : 1 Al_2O_3
182 775	*Griesheim*	Mit Kalilauge bei 180–200° oder Natronlauge bei 180–500°

1. Alaune $Me^{I}Al(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$. Als Alaune bezeichnet man eine Anzahl krystallwasserhaltiger Salze, die entsprechend der oben gegebenen typischen Formel zusammengesetzt sind. In ihnen sind 2 SO_4-Reste mit einem 3wertigen Aluminiumatom und einem Atom eines 1wertigen Elements verbunden. Das 1wertige Element Me^{I} kann eines der Alkalimetalle Na, K, Rb, Cs oder das NH_4-Radikal oder das 1wertige Tl sein. Je nach der Art dieses 1wertigen Komponenten bezeichnet man die Alaune als Kalialaun, Natronalaun, Ammoniakalaun u. s. w. Die

Existenz eines Lithiumalauns ist nicht mit Sicherheit nachgewiesen. Es kann in den Alaunen aber auch an Stelle des Aluminiums ein anderes 3wertiges Element treten, und dieser Ersatz führt dann zu Verbindungen wie $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ = Eisenammoniakalaun oder $KCr(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ = Kalichromalaun. Von einiger technischer Wichtigkeit sind nur der Kalialaun, der Natronalaun, der Ammoniakalaun und der Kalichromalaun.

a) Der Kalialaun, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$, ist, wie schon erwähnt wurde, die älteste bekannte Tonerdeverbindung. Seine Darstellung aus Alaunstein und aus Alaunschiefer bzw. Alaunerde, die heutzutage mehr geschichtliches als technisches Interesse besitzt und nur in Italien in geringem Umfang ausgeübt wird, ist in der Einleitung kurz behandelt. In Deutschland und Österreich werden seit einigen Jahren überhaupt keine Alaunerze mehr verarbeitet. Die für die Fabrikation von Alaunen in Betracht kommenden Rohmaterialien sind heute dieselben wie die für Aluminiumsulfat, nämlich Ton und andere Silicate und Bauxit. Die Verarbeitung von Kryolith ist heutzutage aufgegeben.

Als die Schwefelsäure im Laufe der zweiten Hälfte des vergangenen Jahrhunderts immer wohlfeiler wurde, da mußte es lohnend erscheinen, durch Behandlung von Silicaten mit Schwefelsäure Alaun darzustellen. Besonders sparte man so gegenüber der Verarbeitung von Alaunschiefer die großen platzraubenden Halden, welche das monatelange Verwitternlassen der Alaunerze nötig machte. Bei der Fabrikation von Alaun aus Ton schlägt man etwa folgende Arbeitsweise ein:

Man geht von einem möglichst reinen Ton aus. Ein früher von FIKENTSCHER in Zwickau verarbeiteter Ton hatte die Zusammensetzung:

Tonerde	27,0%	Kali	2,0%
Kieselsäure	66,0%	Kalkerde + Magnesia	0 8%
Eisenoxyd	3,0%	Wasser	1,2%

Der Ton wird zunächst geröstet, um das Wasser zu entfernen, organische Verunreinigungen zu verbrennen und etwaigen Eisengehalt in die Ferriform überzuführen. Der Ton wird, wenn er wasserfrei ist, von der Schwefelsäure wie auch von den andern Mineralsäuren leichter angegriffen als im wasserhaltigen Zustand. Das darauf fein gepulverte und abgesiebte Material wird in verbleiten Pfannen, die durch Abhitze auf 70° erwärmt werden, mit Schwefelsäure von 50° *Bé* oder seltener Bisulfaten gemischt. Bei der nun stattfindenden Reaktion scheidet sich die Kieselsäure als Gallerte ab, während Aluminiumsulfat entsteht. Nach vollendeter Reaktion läßt man das Gemisch in große Gefäße ab, in denen dann durch mehrmaliges Zugeben kleiner Mengen von Wasser das Aluminiumsulfat ausgelaugt wird. Die verdünnten Lösungen werden eingedampft und in eine Zisterne abgelassen, in der man darauf durch Zusatz eines Kaliumsalzes den Alaun ausfällt.

Zum Ausfällen des Alauns kommen Kaliumcarbonat, Kaliumsulfat und Kaliumchlorid in Betracht. Kaliumcarbonat benutzt man selten und nur dann, wenn die Aluminiumsulfatlauge viel freie Säure enthält. Kaliumchlorid, welches ja als billigstes Kaliumsalz den Vorzug verdiente, kann nur dann angewendet werden, wenn in der Aluminiumsulfatlauge noch so viele andere schwefelsaure Salze, z. B. Magnesiumsulfat, zugegen sind, daß sie ausreichen, um Kaliumchlorid in Kaliumsulfat zu verwandeln. Reichen die sonst vorhandenen schwefelsauren Salze hierzu nicht aus, so gibt ein Teil des Aluminiumsulfats seine Schwefelsäure an das Kalium ab, damit das Kaliumaluminiumsulfat entstehen kann, und das dabei erzeugte Aluminiumchlorid geht verloren. Kaliumsulfat läßt sich fast immer gut zur Alaundarstellung anwenden.

Das betreffende Kaliumsalz wird in möglichst wenig heißem Wasser gelöst und die *konz.* Lösung unter Umrühren zu der heißen Aluminiumsulfatlösung gegeben. Während des Erkaltens und bei anhaltendem Rühren krystallisiert der

Alaun dann als feines Pulver (Alaunmehl) aus. Man hebert nun die Mutterlauge von dem Krystallpulver ab und wäscht dieses durch mehrmaliges Aufspritzen kleiner Mengen kalten Wassers aus. Das Alaunmehl wird darauf durch nochmaliges oder noch häufigeres Wiederauflösen und Auskrystallisierenlassen raffiniert. Aus der Mutterlauge scheidet man oft noch Eisenvitriol ab und läßt die Lauge dann weglaufen.

Näheres über die neueren Vorschläge zur Aufschließung von Tonerdesilicaten ist unter Aluminiumoxyd und Aluminiumhydroxyd mitgeteilt worden.

Will man Alaun aus Bauxit gewinnen, so kann man von dem Rückstand ausgehen, der beim Aufschließen des Bauxits mit Schwefelsäure unlöslich zurückbleibt (vgl. den Abschnitt über Aluminiumsulfat). Der Rückstand wird mit Wasser ausgewaschen; dieses Waschwasser wird dann konzentriert und aus der Aluminiumsulfatlösung durch Zusatz eines Kaliumsalzes der Alaun abgeschieden, wie soeben besprochen wurde.

b) Vom Natronalaun, $NaAl(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$, hoffte man, als man noch kein eisenfreies Aluminiumsulfat erzeugen konnte, daß er einen Ersatz für den Kalialaun bieten werde, indem er nicht wie dieser das teure Kalium beanspruchte und trotzdem ein vollkommen eisenfreies Salz zur Anwendung in der Färberei darstellen sollte.

Er soll nach den *D.R.P.* 301 614 und 303 981 in der Weise dargestellt werden, daß man Ton oder Kaolin mit Natriumbisulfat aufschließt, das einen ganz bestimmten Wassergehalt, nämlich 1 *Mol.* H_2O auf 1 *Mol.* Bisulfat, besitzt. Man spart dadurch an Eindampfkosten gegenüber dem Aufschluß mit wässeriger Bisulfatlösung und erzielt doch einen fast vollständigen Aufschluß, den man bei Anwendung von wasserfreiem Salz nicht erreicht. Nach *D.R.P.* 301 614 bekommt man eine neutrale, praktisch eisenfreie Lösung durch Aufschluß von Ton mit Bisulfat, indem man das Aufschlußgemisch mit einem Oxydationsmittel wie Bariumsuperoxyd versetzt und dieses Gemenge $4-5^h$ lang auf $400-500^0$ erhitzt; das Eisen soll dadurch als basisches Eisenoxydsulfat gefällt werden.

Daß Natronalaun nie eine größere technische Bedeutung erlangte, hat seinen Grund in verschiedenen Übelständen, die mit seiner Fabrikation verbunden sind. Zunächst ist Natronalaun in Wasser sehr viel leichter löslich als Kalialaun, und er hat außerdem noch die Eigenschaft, daß er kein Alaunmehl gibt. Diese beiden Umstände erschweren es schon beträchtlich — gegenüber der Darstellung des Kalialauns —, einen ganz eisenfreien Natronalaun zu gewinnen. Dann aber verliert eine Natronalaunlösung die Fähigkeit zu krystallisieren, wenn sie über 60^0 erhitzt wird. Man muß also die Lösungen von Aluminiumsulfat und Natriumsulfat in der Kälte mischen und unterhalb von 60^0 langsam verdampfen, um Krystalle zu erhalten. Auch fand man, daß ein Gehalt der Natronalaunlösung an freier Säure die Bildung der Krystalle stört. Man muß also in neutraler oder noch besser in schwach alkalischer Lösung arbeiten. Mit der Behandlung aller dieser Schwierigkeiten beschäftigt sich eine Anzahl Patente (*D.R.P.* 50323, 52836, 53570, 141 670, 178 236, 216 034), deren Inhalt hier aber nicht genauer dargelegt werden soll, da ja heute die Darstellung von Natronalaun nur noch ganz geringes technisches Interesse besitzt.

c) Der Ammoniakalaun, $NH_4 \cdot Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, wird ganz analog dem Kalialaun dargestellt, indem man eine irgendwie dargestellte, *konz.* Lösung von Aluminiumsulfat mit einer Lösung von Ammoniumsulfat versetzt. Ammoniakalaun ist annähernd ebenso löslich wie Kalialaun und daher etwa gerade so leicht rein zu gewinnen wie dieser. Die Darstellung von Ammoniakalaun durch Erhitzen von Silicaten mit Ammoniumsulfat wird im *D.R.P.* 198 707 behandelt. Die technische Bedeutung des Ammoniakalauns ist nicht groß; doch hat er einiges Interesse als Zwischenprodukt bei der Herstellung von Tonerde aus Ton beim Aufschluß mit Ammoniumsulfat oder Ammoniumbisulfat (s. Aluminiumoxyd).

d) Die Gewinnung des Chromalauns, $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, der zum Unterschied von den eigentlichen, bisher beschriebenen Alaunen seine Verwendung nicht nur in der Färberei findet, sondern hauptsächlich in der Gerberei, ist in dem Artikel „Chrom“ behandelt. Über die Herstellung der Eisenalaune s. Eisenverbindungen.

Die Eigenschaften der Alaune seien hier im Zusammenhang kurz beschrieben. Die Alaune sind mehr oder weniger stark in Wasser lösliche, krystallwasserhaltige Doppelsalze. In *konz.* Lösung sind die *Mol.* nur teilweise in die einfachen Ionen Alkalimetallion + Aluminiumion + $2\,SO_4$-Ionen zerfallen; daß auch komplexe $Al(SO_4)_2$-Ionen darin vorhanden sind, geht nämlich aus der Leitfähigkeit dieser Lösungen hervor, die nie so hoch ist, wie man für vollkommene Ionisierung errechnet. Genügend verdünnte Lösungen sind dagegen vollständig in die einfachen Ionen gespalten. Die Wasserlöslichkeit der Alaune zeigt folgende Zusammenstellung nach ERDMANN:

100 *g* Wasser lösen bei 16°: 51 *g* Natronalaun, 15 *g* Kalialaun, 12 *g* Ammoniakalaun, 2,2 *g* Rubidiumalaun, 0,6 *g* Caesiumalaun, immer bezogen auf das krystallwasserhaltige Salz. Die Löslichkeit nimmt also mit steigendem Atomgewicht des Alkalimetalls ab. Charakteristisch für die Alaune ist ihre reguläre Krystallform; am häufigsten ist das Oktaeder. Sie besitzen einen eigenartigen, zusammenziehenden Geschmack. Beim Erhitzen der Alaune entweicht zunächst Wasser. Es entsteht so aus Kalialaun der sog. „gebrannte Alaun" (alumen ustum). Bei stärkerem Erhitzen verlieren die Alaune auch SO_3. Aus Ammoniakalaun kann man auf diese Weise reines Al_2O_3 darstellen, da Ammoniak und Schwefelsäureanhydrid entweichen (vgl. Aluminiumoxyd).

Die technische Verwendung der Tonerdealaune ist, wie schon in der historischen Einleitung erwähnt wurde, immer weiter zurückgegangen. Ursprünglich beherrschte der Alaun alle die Anwendungsgebiete, die heute das Aluminiumsulfat eingenommen hat. Denn da bei fast allen Verwendungen des Alauns nur sein Gehalt an schwefelsaurer Tonerde in Betracht kommt, so hatte der Alaun seine Rolle ausgespielt, als es gelungen war, mit Hilfe der alkalischen Aufschließverfahren zu einem nahezu eisenfreien Aluminiumsulfat zu kommen. Zunächst gewann das Aluminiumsulfat den Markt der Leimung der meisten Papiersorten; feinste Papiersorten wurden noch mit Alaun geleimt. Dann wurde der Alaun auch als Beize in der Färberei allmählich durch das Aluminiumsulfat verdrängt, und nur zur Fixierung der allerempfindlichsten Farben auf der Faser, z. B. des Alizarinrots, wurde Alaun vielfach beibehalten. Immerhin verdanken die 2000—3000 *t* Kalialaun, die Deutschland jetzt noch jährlich verbraucht, ihre Anwendung wohl mindestens ebensosehr dem konservativen Sinn der Konsumenten, wie einer wirklichen Überlegenheit des Alauns gegenüber dem Aluminiumsulfat. Relativ große Mengen von Alaun werden in Indien zur Reinigung des Trinkwassers benutzt. Auch in der Gerberei wird Alaun für Glacéleder gebraucht.

Über die Wirkungsweise der Alaune bei ihrer Verwendung als Beizen in der Färberei und Druckerei (s. d.) sei folgendes kurz dargelegt. Was für die Wirkung der Alaune als Beizen gilt, gilt auch für die Wirkung sämtlicher später besprochener, als Beizen dienender Aluminiumsalze, und es wird daher bei diesen nur auf die Stelle hier verwiesen werden. In einer nicht zu *konz.* Lösung eines Aluminiumsalzes ist — ebenso wie in der eines Chrom-, Eisen- oder Zinnsalzes — das Aluminiumsalz als Salz einer sehr schwachen Base stark hydrolysiert. Kocht man nun Wolle in einer solchen verdünnten Aluminiumsalzlösung, so nimmt die Wolle Tonerdehydrat auf und tritt mit ihm zu einer chemischen Verbindung zusammen; durch Behandlung mit kaltem Wasser wird diese Verbindung nicht zerstört. Das Tonerdehydrat seinerseits bildet nun, wenn es mit Lösungen von hydroxylhaltigen Farbstoffen, z. B. von Alizarinfarbstoffen und vielen anderen Farbstoffen, zusammentrifft, mit diesen chemische Verbindungen, die sog. „Farblacke". So dient die Tonerde als Bindeglied zwischen Wollfaser und Farbstoff. Baumwolle kann nicht in derselben Weise wie Wolle gebeizt werden, sondern man tränkt die Baumwolle mit der Aluminiumsalzlösung und fällt das Tonerdehydrat durch Sodazusatz innerhalb der Faser aus.

2. *Aluminate.*

a) Natriumaluminat, $NaAlO_2$ oder Na_3AlO_3, in der Technik auch häufig Tonerdenatron genannt, entsteht als Lösung bei den beiden alkalischen Aufschlußverfahren für Bauxit. Man gewinnt Natriumaluminat, wenn man diese Lösung, anstatt aus ihr durch Fällen mit Kohlensäure oder Ausrühren mit krystallinischem Tonerdehydrat Aluminiumhydroxyd abzuscheiden, zur Trockne dampft (vgl. Abschnitt über Aluminiumoxydhydrat).

Das durch Eindampfen der Lösung gewonnene Natriumaluminat ist eine weiße, leicht schmelzbare Masse; sie löst sich in Wasser leicht wieder auf. Die Verbindung $NaAlO_2$ erhält man beim Auflösen von fein gepulvertem Aluminiummetall in Laugen. Zum Trialkalialuminat, Na_3AlO_3, gelangt man, wenn man frisch gefälltes Tonerdehydrat in Alkali löst, wobei auf 1 Al 3 $NaOH$ verbraucht werden. Als Salze einer sehr schwachen Säure sind die Aluminate stark hydrolytisch gespalten. Das Trialkalialuminat ist sicher zu $^2/_3$ hydrolysiert. Aber auch $NaAlO_2$ wird noch weiter hydrolysiert, wie aus der langsamen Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit seiner Lösung hervorgeht. Bei dieser Hydrolyse aber bleibt das entstandene $Al(OH_3)$ noch lange kolloidal gelöst.

Vorschläge, an Stelle des Bauxites Hochofenschlacken mit Natronlauge unter Druck bei 150—250° aufzuschließen (*A. P.* 1522698) und die zurückbleibenden unlöslichen Calcium- und Magnesiumsilicate zur Glasfabrikation zu verwenden, sind ohne Interesse. Über die Gewinnung nach MESSERSCHMIDT aus Leucit, s. S. 292.

Das Natriumaluminat dient in der Färberei und beim Zeugdruck als Beize, da durch Hydrolyse aus dem Salz $Al(OH)_3$ freigemacht wird. Außer in der Textilindustrie wird Natriumaluminat noch zum Leimen von Papier, zum Härten von Gips und Steinen und zur Fabrikation von Lackfarben sowie als Waschmittel (*Chem.-Ztg.* **1926**, 902) verwendet.

b) Bariumaluminat, $Ba(AlO_2)_2$. Die Darstellung von Bariumaluminat behandeln 2 Patente (PENIAKOFF, *D. R. P.* 93857 und BERINGER, *D. R. P.* 244221). Schmilzt man Bauxit mit Kohle und Schwerspat zusammen, so erhält man beim Auslaugen der Schmelze eine Lösung von Bariumaluminat, aus der man durch Eindampfen das Salz gewinnt.

Bariumaluminat ist bis zu 10% in Wasser löslich. Es erleidet dabei keine allzu große Zersetzung, da das durch Hydrolyse aus ihm entstehende $Ba(OH)_2$ in Wasser verhältnismäßig leicht löslich ist. Hierin unterscheidet sich Bariumaluminat von dem analogen Calciumaluminat. Da $Ca(OH)_2$ in Wasser viel weniger löslich ist als $Ba(OH)_2$, ist das Calciumaluminat in wässeriger Lösung nicht beständig, sondern zerfällt zu Kalk und Tonerde.

Bariumaluminat wird als Wasserreinigungsmittel verwendet, da es als Bariumsalz sowohl Carbonate wie Sulfate niederschlägt, während das Aluminium zum Teil mit dem Kalk des Wassers als unlösliches Calciumaluminat, zum Teil als Aluminiumhydroxyd in Flocken ausfällt. Man erhält bei der Anwendung des Bariumaluminats zur Wasserreinigung also gar kein in Wasser lösliches Salz, was gegenüber der Wasserreinigung mit Natriumcarbonat einen großen Vorteil bedeutet. Hierin ist dieses Verfahren der Wasserreinigung auch dem GANSschen Permutitverfahren überlegen, bei dem statt der entfernten Erdalkalisalze die entsprechende Menge Alkalisalz von dem Wasser aufgenommen wird. Nur der verhältnismäßig hohe Preis des Bariumaluminats ist daran schuld, daß dieses als Wasserreinigungsmittel sich nicht weiter einführt.

3. Aluminiumcarbid s. unter Carbide.

4. Aluminiumchlorat s. Chlorate.

5a. Aluminiumchlorid, $AlCl_3$. Bei der Darstellung von Aluminiumchlorid muß zwischen der Darstellung von wasserfreiem Aluminiumchlorid und der von krystallwasserhaltigem Salz unterschieden werden.

Das krystallwasserhaltige Salz bzw. seine wässerige Lösung kann man durch Auflösen von Aluminiumhydroxyd oder von metallischem Aluminium in Salzsäure gewinnen. Die Darstellung durch Umsetzung einer Lösung von Aluminiumsulfat mit einer Chlorcalciumlösung beschreibt das *D. R. P.* 21154. Man filtriert von dem bei der Reaktion ausfallenden Gips ab und konzentriert die Aluminiumchloridlösung in verzinnten Kupferkesseln im Vakuum.

Durch Einleitung von Salzsäuregas in die kalte, gesättigte Lösung wird fast alles Aluminiumchlorid infolge Herabsetzung der Löslichkeit ausgefällt und gleichzeitig eine sehr weitgehende Trennung vom Eisen erreicht. Noch vorteilhafter arbeitet man nach dem *D. R. P.* 442967 der *I. G.*, indem man die Lösung von Aluminiumchlorid, die durch Eisenchlorid verunreinigt ist, nicht nur bis zur Krystallisation eindampft, sondern darüber hinaus bis zum Krystallbrei, diesen von der geringen Mutterlauge trennt, die den größten Teil des Eisens in Lösung enthält,

und dann den Krystallbrei mit *konz.* Salzsäure nachwäscht. Man spart dadurch das unangenehme Arbeiten mit Chlorwasserstoffgas und gebraucht zur Erreichung desselben Reinheitsgrades erheblich weniger Salzsäure. Das *D. R. P.* 339 788 beschreibt ein Verfahren zur Trennung der erhaltenen Aluminiumchloridkrystalle von der stark salzsauren Mutterlauge. Dies geschieht dadurch, daß man neue Aluminiumchloridlauge, die frei von festen Krystallen ist, von unten in das Gemisch eintreten läßt, wodurch die leichtere, mit *HCl* gesättigte Mutterlauge nach oben verdrängt wird; diese kann dann wieder zum Auflösen der Tonerde in entsprechenden Ausgangsmaterialien verwendet werden.

Über die Gewinnung von eisenfreiem Aluminiumchlorid als Zwischenprodukt beim Aufschluß von Ton durch Salzsäure nach dem *Griesheim*-Verfahren (*D. R. P.* 414 128, 438 745) wie auch beim Aufschluß von Leucit nach den Verfahren von BLANC (*D. R. P.* 357 833, 361 959, 379 511) u. a. ist Näheres unter „Aluminiumoxyd" ausgeführt.

Eine wässerige Lösung von Aluminiumchlorid wird im Handel als „Chloralum" bezeichnet; sie wird als fäulnisverhinderndes Mittel angewendet. Aluminiumchlorid dient auch zum „Carbonisieren" der Wolle (s. Wolle).

Das wasserfreie Aluminiumchlorid wurde früher hergestellt nach dem *D. R. P.* 62907 durch Einwirkung von Salzsäuregas auf ein Gemisch von Tonerde und Kohle, das vorher durch einen Strom heißen Generatorgases entwässert und zum Glühen gebracht worden war. Außerdem läßt es sich durch Überleiten von Salzsäuregas über fein verteiltes Aluminium erhalten, wobei der Wasserstoff entweicht und das Aluminiumchlorid sich an den kälteren Stellen des Apparates kondensiert (*D. R. P.* 76909). Neuerdings wurde wasserfreies Aluminiumchlorid fast ausschließlich durch Erhitzen von metallischem Aluminium im Chlorstrom hergestellt. Das Aluminium kann in Form von Grieß oder Aluminiumblechabfällen benutzt werden, und die Reaktion, die bei dunkler Rotglut vorgenommen wird, ist derart zu leiten, daß das gebildete Aluminiumchlorid vollständig an den kälteren Teilen der Apparatur verdichtet wird. Das nach diesem Verfahren gewonnene Produkt ist durch geringe Mengen von Ferrichlorid schwachgelb gefärbt, aber sehr geeignet für Kondensationsreaktionen. Das *D. R. P.* 397 673 beschreibt eine Verbilligung dieses Verfahrens, indem ein Gemisch von Bauxit, Kohle und Aluminium mit Chlor behandelt wird. Die Beimischung von Aluminium hat den Zweck, die für den Prozeß nötige Temperatur zu erzeugen bzw. zu erhalten, da die Vereinigung des Aluminiums mit Chlor stark exotherm verläuft. In der *D. P. a.* B. 120 384 (12 m. 7) der *I. G.* wird die überraschende Feststellung ausgenutzt, daß keinerlei besondere Wärmezufuhr zur Darstellung von Aluminiumchlorid aus Ton oder ähnlichen Rohstoffen durch Kohlenoxyd und Chlor nötig ist, wenn die Reaktion erst einmal in Gang gebracht ist. Wird das Verfahren z. B. in einem Schachtofen ausgeführt, der gegen Wärmeverluste gut isoliert ist, so ist nur ein Anfahren des Ofens nötig; die entstehende Reaktionswärme macht eine weitere Wärmezufuhr überflüssig. Zweckmäßig wird das Gut in Stücken eingetragen. Über die Herstellung und Trennung von $AlCl_3$ und $FeCl_3$ aus eisen- und Al_2O_3-haltigen Materialien durch CO und Cl s. *D. R. P.* 40393. Endlich besteht noch die Möglichkeit, wasserfreies Aluminiumchlorid als Nebenprodukt bei dem Verfahren von HAGLUND (s. Aluminiumoxyd) zu gewinnen (*Ind. engin. Chem.* **1926**, 68).

Das *D. R. P.* 325 474, wonach zur Gewinnung von $AlCl_3$ Aluminiumcarbid bei Gegenwart von etwas Aluminiummetall mit Chlor in der Hitze behandelt werden soll, hat ebensowenig technisches Interesse wie der merkwürdige Vorschlag des *D. R. P.* 380 502 (Elektrolyse eines Gemisches von Zinkchlorid, Aluminiumsalz und Kohle). Über die Gewinnung von wasserfreiem Aluminiumchlorid aus Ton, Bauxit, Kohle und Phosgen s. *Ztschr. angew. Chem.* **1926**, 100.

Das *D. R. P.* 294 274 beschreibt die Wiedergewinnung von Aluminiumchlorid aus Destillationsrückständen des mit $AlCl_3$ gecrackten Erdöls. Darnach wird der Destillationsrückstand, welcher das $AlCl_3$ enthält, möglichst weitgehend von den Ölresten getrennt und in einer Stufe oder in mehreren Stufen bis zur Verkokung der organischen Stoffe erhitzt, unter gleichzeitiger Behandlung

mit chlorhaltigen Gasen (z. B. *HCl*). Dadurch destillieren reichlich Dämpfe von Aluminiumchlorid über, da auch etwa vorhandenes Aluminiumoxyd durch die vereinigte Wirkung der Kohle und des Chlors wieder in Aluminiumchlorid übergeführt wird.

Das wasserfreie Aluminiumchlorid hat in den letzten Jahren erheblich an wirtschaftlichem Interesse gewonnen. Nach „Bauxite and Aluminium in 1925" von I. M. HILL, Washington, wurden in den Vereinigten Staaten (1925) wasserfreies Aluminiumchlorid im Werte von 4 Million. $ gegen etwa 725 000 $ im Jahre 1924 hergestellt. Diese außerordentliche Steigerung der Fabrikation (im Laufe eines Jahres eine Verfünffachung) hat seinen Grund in der überraschenden Ausbreitung seiner Anwendungsgebiete. Außer zu Kondensationsreaktionen nach FRIEDEL-CRAFTS wird das Aluminiumchlorid vor allem zum Raffinieren und Cracken in der Petroleumindustrie (s. Erdöl) gebraucht. Nach der amerikanischen Monographie „Anhydrous Aluminiumchloride" von O. C. RALSTON, Washington, Government Printing Office 1923, Technical Paper 321, die neben Anführung der zahlreichen Patente zur Herstellung und für den Gebrauch von wasserfreiem Aluminiumchlorid (61 *A. P.*, 6 *E. P.*, 12 *Can. P.* und 1 *F. P.*) auch die Eigenschaften dieses Salzes bespricht, hat das Chlorid im wesentlichen 3 besondere Wirkungen: 1. Alle ungesättigten Kohlenwasserstoffe werden in gesättigte umgewandelt. Dies geschieht häufig dadurch, daß der Überschuß an Kohlenstoff über den Wasserstoff ausgeschieden wird und das Chlorid unter Bildung von Kohle schwärzt. 2. Hochsiedende Kohlenwasserstoffe werden in niedrigsiedende übergeführt durch einfaches Kochen unter gewöhnlichem Druck, u. zw. soll eine Ausbeute von 60—85% erreicht werden. 3. Der im Petroleum oder Öl enthaltene Schwefel wird beseitigt, sei es unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, sei es unter Bildung von Aluminiumsulfid. Während durch die 3. Reaktion Aluminiumchlorid verbraucht wird, spielt es in den ersten beiden Reaktionen im wesentlichen die Rolle eines Katalysators. Besonders die Entschwefelung kann nur dann mit Aluminiumchlorid ausgeführt werden, wenn es sehr billig hergestellt werden kann.

Da das Aluminiumchlorid schon jetzt im Preise erheblich zurückgegangen ist (in Amerika 1926 15 Cent pro 1 ℔) und außerdem durch den „WOHL-GIBBS-CONOVER-PROZESS" die Herstellung von Phthalsäureanhydrid billig möglich ist (in Amerika 1926 20 Cent pro 1 ℔), so ist die Synthese nach FRIEDEL-CRAFTS zur Darstellung von Anthrachinon (s. d.) und dessen Derivaten technisch rentabel. Auch zur Darstellung von Acetophenon, tert. Butylxylol (s. Moschus) wird Aluminiumchlorid verbraucht, außerdem zur Abspaltung aromatisch gebundenen Wasserstoffes und zur Verknüpfung aromatischer Kerne (*A.* **394**, 111, [1902]).

5b. Natriumaluminiumchlorid, $AlCl_3 \cdot 3\,NaCl$. Mischt man Tonerde mit Kohle und Kochsalz und läßt auf das Gemisch Chlor in der Hitze einwirken, so destilliert das Doppelsalz über (*D. R. P.* 52770). Über die Reinigung des Doppelsalzes von Eisenchlorid durch Anwendung von Aluminium s. *D. R. P.* 52770. Eine elektrolytische Methode der Reinigung ist der Inhalt des *D. R. P.* 54877. Natriumaluminiumchlorid wurde früher bei der Darstellung von metallischem Aluminium verwendet, und deshalb mußte das Produkt möglichst frei von Eisen sein.

6a. Aluminiumfluorid, AlF_3, wird am einfachsten durch Einwirkung von Tonerde auf eine wässerige Lösung von Flußsäure gewonnen. Man kann auch derart verfahren, daß man unreine Tonerde (geglühten Bauxit) in Flußsäure löst und dann die Lösung mit Tonerde verrührt, bis ein basisches Salz entsteht, wobei Eisenoxyd, Kieselsäure und Titansäure ausfallen. Das erhaltene Salz greift wegen seiner Basizität die Apparatur nur wenig an; es wird getrocknet und schwach geglüht. Es fällt aus wässeriger Lösung amorph aus, es ist flüchtig bei starker Rotglut und kann so durch Sublimation in einer Flußsäureatmosphäre krystallinisch erhalten werden (RUFF, Chemie des Fluors. 1920). Die Darstellung einer reinen Lösung von Aluminiumfluorid beschreibt das *D. R. P.* 69791; die Enteisenung das

D. R. P. 70155. Nach *D. R. P.* 69791 schließt man calcinierten Ton durch Behandlung mit 12%iger Flußsäure auf. Die vorhergehende Calcination des Tons ist wesentlich. Nach Eintritt neutraler Reaktion filtriert man die reine Aluminiumfluoridlösung vom Rückstand ab, der aus Kieselsäure und aus nichtaufgeschlossenem Ton besteht. Doch erhält man nach diesem Verfahren wohl kaum ein völlig kieselsäurefreies Fluorid. Ob dies nach folgendem Vorschlag besser gelingt, erscheint zweifelhaft.

Nach DOMANSKY, *D. P. a.* D 45 551 12*i* wird feinst gemahlener Kaolin mit Wasser zum Brei verrührt, mit wässeriger 30%iger Flußsäure vermischt und auf 95° erhitzt. Wenn man einen Überschuß an Kaolin anwendet, der je nach der Beschaffenheit des Rohstoffes verschieden und empirisch zu ermitteln ist, so wird das zunächst gebildete Aluminiumsilicofluorid unter Abscheidung der Kieselsäure und Bildung von Aluminiumfluorid zersetzt.

Aluminiumfluorid bildet ebenso wie das Chlorid leicht Doppelsalze. Das einfache Fluorid wird in der Aluminiumfabrikation als Flußmittel verwendet. Das wichtigste Doppelsalz ist das Natriumaluminiumfluorid.

6b. Natriumaluminiumfluorid, $AlF_3 \cdot 3\,NaF$. Das Natriumaluminiumfluorid findet sich in der Natur als Mineral, genannt Kryolith (Eisstein). Das bedeutendste, technisch hauptsächlich in Betracht kommende Vorkommen ist das in Grönland bei Ivigtut. Daß früher Kryolith auf dem ganzen Kontinent viel auf Soda und Tonerdeverbindungen verarbeitet wurde, daß diese Verwendung infolge der Monopolisierung des Kryoliths durch die dänische Regierung aber aufgehört hat, wurde bereits in der historischen Einleitung dargelegt. Da der Kryolith aber stets steigende technische Anwendung, besonders in der Aluminiumfabrikation, hat, so ist es von großer Bedeutung, daß die fabrikmäßige Darstellung eines „künstlichen Kryoliths" gelang. Der Naturkryolith findet sich in einer weißen und in einer schwarzen Abart. Seine Verunreinigungen bestehen hauptsächlich aus Quarz, Eisenkies, Eisencarbonat und Bleiglanz. Oft kommen auch Zinnstein, Blende, Molybdänglanz und Kupferkies in dem Mineral vor. Mitunter ist der ursprünglich vorhandene Bleiglanz in Sulfat, der Eisenkies teilweise in Eisenocker umgewandelt. Bei Rotglut verliert er etwa 1% Wasser und zermürbt. Er läßt sich dann leicht zu Pulver verreiben. Längere Zeit auf Weißglut erhitzt, gibt er alles Natriumfluorid und das an Aluminium gebundene Fluor ab, besonders bei Gegenwart von Wasserdampf. Das Aluminium oxydiert sich durch die Luft dabei zu Tonerde, die in Form hexagonaler perlglänzender Blättchen zurückbleibt. Härte 3, sein *Schmelzp.* liegt bei 930°. *Spez. Gew.* fest: 2,92.

Das *D. R. P.* 35212 beschreibt die Herstellung von künstlichem Kryolith durch Vermischen einer Lösung von Natriumfluorid mit einer solchen von Aluminiumfluorid, wobei das in Wasser unlösliche Doppelsalz ausfällt. Zur Fabrikation von künstlichem Kryolith kann man durch Destillation von Flußspat mit Schwefelsäure eine wässerige Flußsäurelösung gewinnen und diese mit Tonerde und Soda neutralisieren. Hierbei ist es nötig, von einem möglichst reinen, kieselsäurefreien Flußspat auszugehen, da ein SiO_2-Gehalt des Flußspats die Entstehung von SiF_4 bedingt, welches sich dann im Destillat als H_2SiF_6 bzw. nach der Neutralisation als kieselfluorwasserstoffsaures Salz wiederfindet, welches so den Kryolith verunreinigt.

Interessant ist auch das Verfahren von HULIN, das in der SOCIÉTÉ D'ELECTROCHIMIE in St.-Fons und Villers-St.-Sépulcre ausgeführt werden soll. Darnach wird Aluminiumhydroxyd in einem Überschuß von Flußsäure gelöst, so daß die Verbindung $AlF_3 \cdot 3\,HF$ entsteht. Die so erhaltene Lösung wird mit Natriumsuperoxyd neutralisiert, wobei sich unlöslicher Kryolith abscheidet, während in der Lösung reines salzfreies Wasserstoffsuperoxyd bleibt.

Nach DEBAR verfährt man zur Darstellung von Kryolith zweckmäßig so, daß man zu saurem Aluminiumfluorid so viel Kochsalz hinzufügt, daß auf 1 Atom Aluminium 3 *Mol.* Kochsalz kommen. Das Doppelsalz Na_3AlF_6 fällt rein aus und braucht nur getrocknet und calciniert zu werden; doch ist die Fällung des Salzes

in der stark salzsauren Lösung nicht quantitativ. Die Herstellung des Kryoliths geschieht am besten in verbleiten Gefäßen.

Die Herstellungskosten des so gewonnenen Kryoliths betragen nach DEBAR:

39 *kg* Tonerdehydrat (100 *kg* zu 24 M.)	M. 9,35
85 *kg* Kochsalz (100 *kg* zu 4 M.)	„ 3,40
60 *kg* 100%ige Flußsäure (100 *kg* zu 49 M.)	„ 29,–
300 *kg* Kohlen zum Calcinieren (100 *kg* zu M. 1,80)	„ 5,10
Arbeitskosten	„ 3,–
Amortisation der Apparate	„ 33,50
Herstellungskosten	M. 83,35

Nach den bisher beschriebenen Verfahren kann man kieselsäurefreien Kryolith nur gewinnen, wenn man von reiner kieselsäurefreier Flußsäure ausgeht, und diese ist sehr teuer. Um wohlfeilen Kryolith zu bekommen, sind verschiedene Wege vorgeschlagen. Nach *D. R. P.* 55153 erhält man kaum einen genügend reinen Kryolith, wohl aber nach LOESEKANN (*D. R. P.* 205 209), indem man Flußspat mit Kaliumsulfat und Kohle im Flammofen zusammenschmilzt nach der Gleichung:

$$\text{I.}\quad CaF_2 + K_2SO_4 + 4\,C = CaS + 2\,KF + 4\,CO.$$

Aus der Schmelze wird das entstandene, leichtlösliche Kaliumfluorid mit Wasser ausgelaugt. Die Lösung wird mit Natriumsulfat versetzt, wobei nach der Gleichung

$$\text{II.}\quad 2\,KF + Na_2SO_4 = 2\,NaF + K_2SO_4$$

das schwer lösliche Natriumfluorid ausfällt; das wieder zurückgewonnene Kaliumsulfat wird zu einem neuen Aufschluß nach Gleichung I benutzt. Das ausgefallene Natriumfluorid wird durch Behandlung mit Aluminiumsulfat in Kryolith übergeführt:

$$\text{III.}\quad 12\,NaF + Al_2(SO_4)_3 = 2\,(AlF_3 \cdot 3\,NaF) + 3\,Na_2SO_4.$$

Da bei diesem Verfahren keine Fluorsiliciumverbindung entstehen kann, so erhält man auch bei der Verwendung unreinen Flußspats reinen künstlichen Kryolith.

Ferner ist durch *D. R. P.* 289 064 von HUMANN & TEISLER, Dohna, ein Verfahren geschützt, das ebenfalls die Verwendung der reinen Flußsäure vermeidet. Darnach wird aus Kieselfluornatrium und Tonerde die Doppelverbindung $2\,AlF_3 \cdot 3\,NaF$ durch Einwirkung der Komponenten bei Gegenwart von heißem Wasser und so viel Natriumcarbonat erzeugt, als zur Kryolithbildung erforderlich ist. Da in starker Verdünnung gearbeitet wird, so erreicht man, daß die Kieselsäure in kolloidaler Form in Lösung bleibt, während sich die Fluorverbindungen absetzen. Am zweckmäßigsten arbeitet man nach der Formel:

$$3\,Na_2SiF_6 + 2\,Al_2O_3 = 2\,Al_2F_6,\ 6\,NaF + 3\,SiO_2.$$

Diese Fluorverbindung enthält zwar doppelt so viel Aluminiumfluorid wie der Kryolith, doch ist dies für die Aluminiumelektrolyse belanglos. Arbeitet man mit wenig Wasser, so erhält man eine krümelige oder erstarrte Masse, die auch die gesamte Kieselsäure enthält. Sie ist infolge guter Schmelzbarkeit für keramische Zwecke brauchbar (*D. R. P.* 293 944), während die nach den zur Kryolithbildung üblichen Mengenverhältnissen erhaltene Masse:

$$2\,Na_2SiF_6 + Al_2O_3 + Na_2CO_3 = 2\,Na_3AlF_6 + 2\,SiO_2 + CO_2$$

ein unschmelzbares und daher für Milchglas und Emaille unverwendbares Produkt ergibt.

Durch das *D. R. P.* 307 525 der CHEMISCHEN FABRIK GOLDSCHMIEDEN H. BERGIUS & CO., Goldschmieden, wird ein Verfahren vorgeschlagen, nach welchem das Arbeiten mit der sehr gesundheitsschädlichen Flußsäure vermieden wird. Kieselsäurehaltiger Flußspat wird mit Bisulfat nach folgender Gleichung umgesetzt:

$$2\,CaF_2 + 4\,NaHSO_4 + SiO_2 = SiF_4 + 2\,Na_2SO_4 + 2\,CaSO_4 + 2\,H_2O.$$

Das flüchtige SiF_4 wird in festem krystallinischen Natriumsulfat aufgefangen. Das entstehende Natriumsilicofluorid wird dann mit dem doppelten Äquivalentgewicht Soda bei 70° geschmolzen:

$$Na_2SiF_6 + 4\,Na_2CO_3 + 10\,H_2O = 6\,NaF + SiO_2 + 4\,NaHCO_3 + 8\,H_2O.$$

Die Kieselsäure soll sich glatt ausscheiden. Durch Zugabe von Aluminatlauge erhält man reinen Kryolith:

$$6\,NaF + 4\,NaHCO_3 + NaAlO_2 = Na_3AlF_6 + 4\,Na_2CO_3 + 2\,H_2O.$$

Nach *D. R. P.* 320 690 wird gasförmige Flußsäure, die in üblicher Weise hergestellt wird, durch eine Flüssigkeitsstrahlpumpe, die mit heißer Aluminatlauge im Kreislauf betrieben wird, abgesaugt und sofort umgesetzt. Nach *D. R. P.* 348 274 endlich soll man fast kieselsäurefreien Kryolith auch aus kieselsäurehaltigen Aluminiumfluoridlösungen erhalten, wenn das Natriumfluorid allmählich unter gutem Rühren in die warme Flüssigkeit eingetragen wird. Das zunächst entstandene Natriumsilicofluorid löst sich dabei unter Bildung von Kieselfluorwasserstoffsäure wieder auf. Die 1927 ausgelegte *D. P. a.* V. 21139 (IV/12 *i*), VEREINIGTE ALUMINIUMWERKE LAUTAWERK A. G. zeigt einen Weg, den entstandenen Kryolith durch Waschen mit Salzsäure eisenfrei zu erhalten.

Früher wurde künstlicher Kryolith wegen seiner größeren Reinheit lieber verarbeitet als natürlicher, obgleich er teurer war. Doch wird neuerdings ein sehr reiner natürlicher Kryolith in den Handel gebracht, der durch verbesserte Aufbereitungsmethoden der „ÖRESUND CHEMISKER FABRIKER KOMMANDITSELSKAB“ bis auf minimale Verunreinigungen gesäubert wird, z. B. Glühverlust bei 300°: 0,10%; SiO_2 0,20%; *F* 55,58%; *Al* 12,81%; *Na* 28,62%. Zusammenfassend ist zu sagen, daß künstlicher wie natürlicher nahezu kieselsäurefreier Kryolith gleich gut brauchbar sind. Da der natürliche augenblicklich etwas billiger ist, wird er z. Z. bevorzugt (DEBAR).

Verwendung. Kryolith dient als Elektrolyt bei der Gewinnung von Aluminium (Bd. I, 246), ferner als Trübungsmittel bei der Herstellung von Emaille (s. d.) und getrübten Gläsern, s. Glas.

7. *Aluminiumnitrat,* $Al(NO_3)_3$. Aluminiumnitrat wird entweder durch Auflösen von Aluminiumhydroxyd in Salpetersäure dargestellt oder durch doppelte Umsetzung aus Aluminiumsulfat und Bleinitrat oder Kalksalpeter. Im ersten Falle erhält man eine Lösung von Aluminiumnitrat, aus der beim Eindampfen das Salz als gummiartige Masse hinterbleibt. Dampft man eine saure Aluminiumnitratlösung ein, so kann man Krystalle von der Formel $Al(NO_3)_3 \cdot 9\,H_2O$ erhalten. Man kann außerdem Aluminiumnitrat als Zwischenprodukt bei der Darstellung von Tonerde gewinnen, wenn man die tonerdehaltigen Ausgangsstoffe mit Salpetersäure aufschließt (s. Aluminiumoxyd, S. 292). Die farblosen Krystalle schmelzen bei etwa 70° und sind hygroskopisch. Sie lassen sich nicht entwässern, ohne daß gleichzeitig Stickoxyde ausgetrieben werden; die Zersetzung kann so weit gesteigert werden, daß schließlich reines, lockeres Aluminiumoxyd zurückbleibt.

Zur Wechselwirkung mit Kalksalpeter[1] nimmt man etwa gleiche Teile von schwefelsaurer Tonerde und Wasser, erhitzt durch Dampfeinleiten bis zur Lösung und gibt dazu eine etwa 40° *Bé* starke Lösung von Kalksalpeter. Ein kleiner Überschuß von Tonerdesulfat muß bleiben. Nun filtriert man vom ausgeschiedenen Gips ab und behandelt das Filtrat in der Hitze mit Bariumnitratlösung oder kohlensaurem Baryt, wodurch die letzten Sulfatreste niedergeschlagen werden. Die klar abgezogene Lauge dampft man auf etwa 47° *Bé*, gibt etwas Salpetersäure zu und krystallisiert in Porzellan- oder Aluminiumgefäßen. Nach völligem Auskrystallisieren werden die Krystalle abgenutscht oder geschleudert. Die Mutterlaugen können mehrmals verwendet werden.

Das auf diese Weise erhaltene Aluminiumnitrat enthält noch deutlich nachweisbare Mengen von Eisen. Wird völlig eisenfreies verlangt, wie es für die Gasglühlicht-Strümpfe benötigt wird, so geht man am besten von den durch alkalischen Aufschluß tonerdehaltigen Materials gewonnenen Aluminatlaugen aus, die man unter

[1] Bearbeitet von TH. GEUTHER.

fortgesetztem, starkem Rühren durch allmähliche Zugabe einer sehr verdünnten Magnesiumnitratlösung eisenfrei macht. Das Eisen geht mit dem entstehenden Oxydhydratniederschlag des Magnesiums zu Boden. Zeigt eine angesäuerte Probe mit Rhodansalz kein Eisen mehr an, so läßt man absitzen, zieht die völlig klare Lösung vom Niederschlag ab und fällt die Tonerde aus der gereinigten Aluminatlösung in bekannter Weise durch Kohlendioxyd aus. Die abgenutschte und gewaschene Tonerde löst man in reiner, eisenfreier Salpetersäure und krystallisiert nach dem Eindampfen.

Durch doppelte Umsetzung von Aluminiumsulfat und Bleinitrat wird Aluminiumnitrat häufig in der Textilindustrie hergestellt. Es dient hier als Beize beim Alizarinrotdruck, wozu es sich wegen seiner starken hydrolytischen Spaltung gut eignet. Auch in der Industrie der Gasglühlicht-Strümpfe (s. Gasglühkörper) findet Aluminiumnitrat Anwendung. Über die Herstellung von krystallisiertem, basischem Aluminiumnitrat s. *D. R. P.* 444517 der *I. G.*

8. ***Aluminiumnitrid***, *AlN*, ist eine Aluminiumstickstoffverbindung, aus der durch geeignete Maßnahmen 2 wertvolle Produkte, nämlich Tonerde und Ammoniak, gewonnen werden können. Doch ist die technische Durchführung des Verfahrens, das unter dem Namen „SERPEK-Prozeß" vor etwa 20 Jahren große Hoffnungen erweckte, bisher nicht geglückt. Davon wird später die Rede sein. Die Existenz dieser Verbindung wurde zuerst von BRIEGLEB und GEUTHER (*A.* **123**, 228 [1862]) festgestellt. MALLET (*Journ. chem. Soc. London* **30**, 349 [1876]) gelang es, aus einem Gemenge von Aluminium, Aluminiumcarbid und Aluminiumnitrid vom letzteren etwa 0,0374 *g* zu extrahieren und für diesen Körper die Formel *AlN* und seine wesentlichsten Eigenschaften, so die Zerlegung durch Alkali in Ammoniak und Aluminiumoxyd und die Zersetzung beim Erhitzen an der Luft in Aluminiumoxyd und freien Stickstoff, festzustellen.

L. FRANK und ROSSEL (*Chem.-Ztg.* **20**, 38 [1896]; **21**, 265 [1897]) erhielten durch Erhitzen eines Gemenges von Aluminiumpulver und gepulvertem Calciumcarbid ein Produkt, das 15—20% *N* aufwies und von L. FRANK für Düngezwecke vorgeschlagen wurde. C. MATIGNON, C. ZENGHELIS (*Compt. rend. Acad. Sciences* **130**, 698 [1900]; *Ztschr. Electrochem.* **9**, 698 [1903]) beobachteten, daß Aluminiumpulver, in einem Tiegel bei Luftzutritt hoch erhitzt, sich teilweise mit Stickstoff zu Aluminiumnitrid verbindet.

Darstellungsweisen: *a)* Durch Vereinigung von Aluminium mit Stickstoff: Die Bildung aus den Elementen wurde außer von den obengenannten Autoren beobachtet von FICHTER und SPENGEL (*Ztschr. anorgan. Chem.* **82**, 192 [1913]) und von WOLF (ebenda **83**, 159 [1913]; **87**, 123 [1914]). Aluminiumnitrid bildet sich durch Erhitzen von Aluminiummetall, z. B. in Form von Pulver im Stickstoffstrom bei einer Temperatur von 820—1000°. So gelang es WOLF, eine geringe Menge sehr hochprozentigen Nitrids (33,9% *N*; theoretisch 34,08% *N*) zu erhalten, während der Durchschnitt der übrigen Produkte nur einen Gehalt von 32,8% *N* aufwies. Da die Reaktion stark exotherm verläuft (FICHTER und JENNY, *Helv. chim. Acta* **5**, 448 [1922])

$$Al + N = AlN + 62\,000\ Cal.,$$

so genügt es, sie in Gang zu bringen; sie pflanzt sich dann unter lebhafter Feuererscheinung durch die ganze Masse fort. FICHTER (*Ztschr. anorgan. Chem.* **54**, 322 [1907]) schlägt vor, zur Auflockerung des Aluminiumpulvers etwa 5% Ruß unterzumischen (s. auch ALBER, *Österr. Chemiker-Ztg.* **1913**, 105). Da die Darstellung von Aluminiumnitrid aus Aluminiummetall zu teuer ist, hat man die Gewinnung aus Aluminiumoxyd zu verwirklichen versucht. Dabei wird in der Zwischenphase durch Einwirkung der Kohle auf das Oxyd Aluminiumcarbid gebildet.

b) Mit Hilfe von Aluminiumcarbid (Al_4C_3). Diese von SERPEK (*D. R. P.* 181991, 181992 und 216746) herstammende Methode besteht darin, daß pulver-

förmiges Aluminiumcarbid bei erhöhter Temperatur im Stickstoffstrom in Aluminiumnitrid übergeht, gemäß der Gleichung: $Al_4C_3 + 2\,N_2 = 4\,AlN + 3\,C$.

Die Reaktion soll nach SERPEK stark exotherm verlaufen. Er gibt an, daß die Masse bei der Temperatur eines starken Gebläsefeuers unter starker Lichtausstrahlung erglüht und innerhalb weniger Minuten in Nitrid übergeht. Diese Angabe läßt sich nach MOLDENHAUER („Die Reaktionen des freien Stickstoffs“, Berlin 1920) nicht aufrechterhalten. Die Reaktion ist vielmehr schwach endotherm. Die Täuschung SERPEKS ist wahrscheinlich durch Verunreinigungen im Carbid hervorgerufen; es ist sehr wahrscheinlich, daß das Carbid, das gewöhnlich durch Erhitzen von Tonerde mit Kohle im Lichtbogenofen hergestellt wird, freies Aluminiummetall enthalten hat (s. auch *Ztschr. Elektrochem.* **16**, 559 [1910]).

Zusätze wie Kohle, Chlorwasserstoff, schweflige Säure sowie tonerdehaltige Massen erleichtern nach den *D. R. P.* 181 992 und 183 702 in hervorragendem Maße die Stickstoffbindung. Eine katalytische Beschleunigung erfährt der Nitridbildungsprozeß durch die Gegenwart von Eisen, Kupfer und Aluminiumchlorid (*D. R. P.* 235 213). Auch metallisches Aluminium selbst kann mit Erfolg als Beimischung zum Carbid benutzt werden (*D. R. P.* 235 669, 206 588, 231 886).

Die außerordentlich hohen Temperaturen jedoch, die alle die genannten Umsetzungen erforderten, boten der technischen Durchführung erhebliche Schwierigkeiten. Ein wesentlicher Fortschritt war daher in der Feststellung zu erblicken, daß die Nitridbildung, auch ohne die Isolierung des Carbids, aus Tonerde, Kohle und Stickstoff bereits bei Hitzegraden von 1300—1400° gelingt, wenn man das Reaktionsgemenge in besonderer Weise mit feurigflüssigem Eisencarbid in Berührung bringt (*D. R. P.* 216 746). Dieses Verfahren, so wichtig es theoretisch und namentlich hinsichtlich der niederen Reaktionstemperatur erscheinen mochte, fand im Großbetriebe mit Rücksicht auf die außerordentlich großen Schwierigkeiten im Bau von Anlagen mit kontinuierlichem Betrieb keine Anwendung.

c) Durch Erhitzen eines Gemenges von Tonerde und Kohle im Stickstoff.

Die von MEHNER (*D. R. P.* 88999), WILLSON (*E. P.* 21 und 755 [1892]), CHALMOT (*A. P.* 741 396) angegebene allgemeine Methode, Metalloxyde durch Kohle in der Hitze des Lichtbogens zu reduzieren und durch Einblasen von Stickstoff aus den frei gewordenen Metallen Nitride zu bilden, führt nicht zum Ziele, da keines der bekannten Metallnitride in der Temperatur des Lichtbogens beständig ist. Man erhält auf diese Weise beim Behandeln von Tonerde und Kohle im Lichtbogen und überhaupt bei Temperaturen über 2000° geschmolzene Massen, die der Hauptsache nach aus Carbid und geschmolzener Tonerde bestehen und nur geringe Mengen von Stickstoff enthalten.

SERPEK (*D. R. P.* 224 628) fand, daß sich die Reaktion im Sinne der Gleichung

$$Al_2O_3 + 3\,C + 2\,N = 2\,AlN + 3\,CO$$

schon bei Temperaturen durchführen läßt, die erheblich niedriger sind als die des Lichtbogens. Nach FRÄNKEL (*Ztschr. Elektrochem.* **19**, 373 [1913]) beginnt die obige Reaktion bereits unterhalb 1400° und wird oberhalb 1500° sehr lebhaft, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit sehr von der Form der beigemischten Kohle (Lampenruß) abhängt. Das Gleichgewicht liegt unter Atmosphärendruck bei 1500° zwischen 25 bis 40 *Vol.-% CO* und bei 1600° zwischen 50—65 *Vol.-% CO*; MOLDENHAUER berechnet daraus mit Hilfe des NERNSTschen Wärmetheorems folgende Wärmetönung:

$$Al + N = AlN + 56000\ Cal.$$

Verwendet man diese Bildungswärme zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten bei der Einwirkung von Stickstoff auf ein Gemenge von Tonerde und Kohle, so erhält man Werte, die besagen, daß die Einwirkung des Stickstoffs bei 1100° beginnt und bei 1900° vollständig ist. Diese Berechnungen decken sich ausgezeichnet mit den Erfahrungen von SERPEK.

Die Nitridbildungstemperatur kann durch verschiedene Zusätze zur Tonerde herabgesetzt werden. Die beste Wirkung zeigt ein Zusatz von Eisen. Deshalb läßt sich die Tonerde im roten Bauxit besonders leicht in Nitrid umwandeln. Außerdem hat SERPEK ermittelt, daß beim Erhitzen tonerdehaltiger Substanzen, z. B. Bauxit, die Verunreinigungen wie Kieselsäure, Erdalkalien und Alkalien schon verdampfen, bevor die Tonerde schmilzt, wenn Kohle zugemischt und Stickstoff durchgeleitet wird. Nach *D. R. P.* 243 839 kann man schon bei 1250° Nitrid aus eisenhaltiger Tonerde herstellen, wenn man dem Stickstoff eine geringe Wasserstoffmenge zumischt. Auch durch verschiedene oxydische Zuschläge wird die Bildung beschleunigt.

Zweckmäßige Ofenausführungen sind durch *D. R. P.* 236 044 und 239 909 geschützt. Nach *D. R. P.* 238 340 und 240 403 wird in Drehrohröfen gearbeitet, wie sie in der Zementindustrie üblich sind; nur erfolgt im Gegensatz dazu die stärkste Beheizung in der Mitte des Rohres, u. zw. elektrisch (s. auch *D. R. P.* 244 651, 246 334, 246 931, 246 932, 248 054, außerdem 319 046 und 324 867). Nach *D. R. P.* 349 436 wird das Reaktionsgemisch in Form von Briketts in einen Schachtofen eingeführt. Einige Verfahren zur Ausnutzung der hohen Temperatur des elektrischen Lichtbogens sind im *D. R. P.* 322 285 und 357 899 beschrieben.

Aus der Fülle der Patentgesuche geht schon deutlich hervor, wie schwierig es ist, geeignete Öfen für die hohen Temperaturen zu bauen. Immer wieder werden neue Vorschläge gemacht. Schließlich ist man zu der am einfachsten gebauten Beheizung übergegangen, die darin besteht, daß das Bauxit-Kohle-Gemisch selbst direkt in den Stromkreis eingeschaltet und so elektrisch geheizt wird. Die Ausfütterung des Ofens soll im heißesten Teil aus krystallisiertem Nitrid bestehen, das, in besonderen Öfen hergestellt, sehr widerstandsfähig sein soll.

So bestechend und elegant das „SERPEK-Verfahren" auch anmutet, so hat es doch keine technische Bedeutung gewinnen können, weil es nicht möglich war, das Verfahren wirtschaftlich zu gestalten. Die „ALUMINIUM-INDUSTRIE A.-G. NEUHAUSEN", welche die Lizenz auf die SERPEK-Patente erworben hatte, mußte daher auf die technische Durchführung verzichten (s. auch *Chem.-Ztg.* **38**, 1266 [1914]).

Seit 1915 hat man versucht, auf anderem Wege zum Ziele zu gelangen, dadurch nämlich, daß man zunächst geeignete Eisen-Aluminium-Legierungen herstellt, die sich dann durch Stickstoff leichter in Nitrid überführen lassen, weil die Nitridbildungstemperatur niedriger liegt. Wird die Legierung durch Reduktion von Bauxit hergestellt, so enthält sie 25–46% *Al*, 19–30% *Si*, 1–3% *Ti* und als Rest Eisen. In Amerika (*Ind. engin. Chem.* **1926**, 1287) wurden Versuche angestellt, wie weit Fremdmetalle, die im Bauxit vorkommen, die Stickstoffbindung beeinflussen. Es zeigte sich, daß Silicium und Titan und vor allem Calcium hindernd sind, während Magnesium die Ausbeute erhöht. Beimischungen von Chloriden oder Fluoriden von Aluminium, Magnesium, Natrium, Calcium und vor allem Kryolith zu der gepulverten Legierung hatten sehr ausgesprochene katalytische Wirkungen. So zeigte eine Legierung, die durch Reduktion aus Bauxit gewonnen war und etwa 45,5% *Al* enthielt, bei Gegenwart von 1% Kryolith bei 1200° nach 15′ bereits einen vollständigen Umsatz zu Aluminiumnitrid. Siehe auch *A. P.* 888 044 und *D. R. P.* 360 038, 342 413 und 367 767. Nach den letzten beiden Patenten wird die Wärme der stark exothermen Reaktion zur Bindung des Stickstoffes an ein Tonerde-Kohle-Gemisch ausgenutzt, indem dieses der feingepulverten Legierung beigemischt wird. Die beiden *D. R. P.* 394 370 und 409 477 schützen ein Verfahren, nach dem zunächst eine Schmelze aus Bauxit, Ton u. s. w. mit Kohle und erheblichen Mengen von Erdalkalioxyden unter Zufügung geeigneter Zuschläge wie Eisen und Flußmitteln durch kurzes Erhitzen hergestellt wird. Die Schmelze wird gepulvert und nach Zufügung von Beschleunigern (Fluoride, Chloride) azotiert. Da die Reaktion infolge Gegenwart von freiem Metall exotherm verläuft, ist nur geringe

Wärmezufuhr nötig Durch die große Menge an Erdalkalioxyd soll vergleichsweise mehr Stickstoff als bei SERPEK gebunden werden; außerdem können auch Tonerdesilicate nach diesem Verfahren verarbeitet werden. Doch ist es schwierig, eine für die Aluminiumdarstellung genügend reine Tonerde zu gewinnen. Ein besseres Ergebnis soll nach *D.R.P.* 343 793 dadurch erreicht werden, daß man aus Bauxit dargestellte flüssige Tonerde in Stickstoffatmosphäre über Kohle mit großer Oberfläche fließen läßt oder Stickstoff und Kohlenstaub durch die Schmelze bläst.

Wir glauben nicht, daß nach irgend einem dieser Verfahren auf wirtschaftliche Weise direkt genügend reine Tonerde gewonnen wird.

Eigenschaften. Das Aluminiumnitrid ist, wenn es vollständig rein ist, von weißer Farbe; doch ist es leicht durch Verunreinigungen wie freies Aluminium grau gefärbt. Es ist, selbst wenn es bei niedriger Temperatur (900°) hergestellt wird, nicht amorph, wie SERPEK und FICHTER und ÖSTERHELD (*Ztschr. Elektrochem.* **21**, 50 [1915]) angeben, sondern feinkrystallinisch, wie WOLF festgestellt hat. Je höher die Temperatur bei der Herstellung war, umso größere Krystalle werden erhalten; die bei 2000° hergestellten Krystalle werden schon mit bloßem Auge erkannt. Es sind durchsichtige hexagonale Nadeln, die sich bei technisch dargestellten Produkten häufig zu prächtigen Krystalldrusen vereinigen. Von 1850° ab beginnt nach MOLDENHAUER Sublimation unter gleichzeitiger Zersetzung. Der *Schmelzp.* liegt bei 4,3 *Atm.* bei 2150—2200° (WOLF). Gegen Wasser ist das Aluminiumnitrid weitaus beständiger als die Nitride der Alkalien und Erdalkalien. An feuchter Luft zerfällt es allmählich unter Ammoniakentwicklung zu einem weißen Pulver von Tonerde. Dagegen reagiert es mit flüssigem Wasser selbst bei Siedetemperatur nur langsam, da das entstehende Hydroxyd das unzersetzte Nitrid umhüllt.

Jedoch vollzieht sich diese Reaktion nach SERPEK (*F.P.* 367 124 und 415 252, *D.R.P.* 241 339) praktisch genügend rasch in mit Rührwerk versehenen Druckautoklaven bei 2—4 *Atm.*, jedoch noch rascher, wenn dem Wasser Alkalialuminat zugesetzt wird. Geradezu stürmisch verläuft die Reaktion, wenn das Nitrid mit Alkalien geschmolzen wird. Das Ammoniak entweicht in *konz.* Form, so daß es direkt auf Ammonsalz oder nach Vermischung mit Luft durch Verbrennung auf Salpetersäure verarbeitet werden kann. In der Aluminatlauge befindet sich sämtliche Tonerde. Sie wird zweckmäßig nach Trennung vom Rückstand, der die Verunreinigungen des Bauxits und auch die Zuschläge enthält, nach dem BAYER-Verfahren aufgearbeitet (*D.R.P.* 241 339).

Andererseits kann das Nitrid durch milde Behandlung mit verdünnten Säuren oder Oxydationsmitteln von lästigen Verunreinigungen wie Carbiden, Siliciden, Phosphiden befreit werden (*D.R.P.* 237 436). Durch starke Säuren wird es zersetzt.

Die direkte Gewinnung von Ammonsalzen mit Hilfe der auf den Stickstoffgehalt des Nitrides berechneten Menge Säure ist der *BASF* durch das *D.R.P.* 235 868 geschützt worden. Die Eigenschaft des Aluminiumnitrids, gegen Säuren weniger widerstandsfähig zu sein als die meisten andern Nitride, benutzt die *BASF* zur Trennung der Tonerde von ihren Beimengungen, indem sie die Mischnitride mit Säuren oder Basen in beschränkter Menge behandelt (*D.R.P.* 235 300). Die Reinigung und Gewinnung der durch Zersetzung des Nitrides gebildeten Tonerde sowie des Ammoniaks ist Gegenstand einer Reihe weiterer Patente der *BASF* (*D.R.P.* 235 765, 235 766, 236 395), auf die im Rahmen dieses Kapitels nicht näher eingegangen werden kann. An vielen Orten waren Fabrikanlagen zur Darstellung und Verarbeitung von Aluminiumnitrid geplant. Soweit bekanntgeworden ist, arbeitet heute kein Werk nach diesen Verfahren. Die SOCIÉTÉ GÉNÉRALE DES NITRURES in Paris, die Inhaberin der SERPEK-Patente, hat die Patente später für 8 Million. Fr. an die französische Aluminium-Gesellschaft, die SOCIÉTÉ D'ALUMINIUM FRANÇAISE, weiterverkauft.

Der Mißerfolg der technischen Ausnutzung der Aluminiumnitridverfahren ist wohl in erster Linie darauf zurückzuführen, daß es nicht gelang, ein Ofenmaterial zu finden, das längere Zeit die hohen Temperaturen aushielt.

9. Aluminiumoxalat, $Al_2(C_2O_4)_3$ (?), wird als Beize beim Kattundruck angewendet. Über die Herstellung, s. Oxalsäure.

10. Aluminiumoxyd, Tonerde, Al_2O_3, findet sich in der Natur als Korund, Rubin, Saphir, orientalischer Topas, Amethyst sowie als Schmirgel meist in rhomboedrischen Formen. Es entsteht beim Erhitzen von Aluminium an der Luft, wobei 131,2 *Cal.*, berechnet auf $^1/_3$ Al_2O_3, frei werden (vgl. Aluminothermie, Bd. **I**, 317), ferner durch Glühen von Aluminiumhydroxyd, -nitrat u. s. w., wobei es im amorphen Zustand erhalten wird. Sein *Schmelzp.* liegt bei 2050° ± 4°, *Kp* bei 2210°. Je nach seiner Beschaffenheit, ob amorph oder krystallisiert, schwankt sein *spez. Gew.* von 3,7–4,1. Es ist umso größer, je höher die Temperatur war, bei der es entstanden ist. Obige natürlich vorkommenden und künstlich hergestellten Edelsteine (s. Edelsteine, künstliche) besitzen bis zu 4,1 *spez. Gew.* Das geschmolzene Al_2O_3 hat die Härte 9, während Diamant 10 hat. Auf dieser hohen Härte beruht die Verwendung des natürlichen Schmirgels und der Kunstprodukte Alundum, Abrasit, Elektrorubin, Corubin u. s. w., deren Darstellung unter Korund, künstlicher, sowie Bd. **I**, 325, beschrieben ist.

Aluminiumoxyd ist in Wasser unlöslich; in Säuren löst es sich je nach seiner Beschaffenheit verschieden leicht auf. Das amorphe Aluminiumoxyd löst sich in verdünnten Säuren schwer, in konzentrierten leicht; das krystallisierte löst sich in Säuren gar nicht; man bringt es durch Ätzalkalischmelze zum Aufschluß. Auch in wässerigen Alkalien löst sich Aluminiumoxyd leicht auf. Bei hoher Temperatur, besonders bei Gegenwart von Kohle, wird es durch Chlor in Aluminiumchlorid verwandelt. Kohle ist ohne Einwirkung auf Al_2O_3 selbst bei relativ hohen Temperaturen; befinden sich aber beide Produkte in Dampfform (elektrischer Ofen), so entsteht Aluminiumcarbid. Bei der Elektrolyse einer Lösung von Al_2O_3 in Kryolith entsteht metallisches Aluminium (Bd. **I**, 246).

Von allen Verbindungen des Aluminiums ist die Tonerde heute bei weitem die wichtigste, da sie das Ausgangsmaterial für die elektrolytische Darstellung des metallischen Aluminiums ist. Früher stellte man amorphes Aluminiumoxyd durch Glühen von Aluminiumsalzen, z. B. von Ammoniakalaun, dar. Dieser hinterläßt beim Glühen Aluminiumoxyd, während Ammoniak und SO_3 entweichen (GAY-LUSSAC, *Ann. Chim.* **5**, 101 [1807]). Doch ist es kostspielig und schwierig, die letzten Reste der Schwefelsäure auszutreiben. Oder man mischte $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\,H_2O$ mit einem Viertel seines Gewichtes an calcinierter Soda, glühte das Gemisch und laugte mit Wasser aus, wobei das Al_2O_3 zurückblieb (WÖHLER, *A.* **53**, 422 [1845]). Diese Wege spielen zwar für den heutigen Bedarf der Technik keine Rolle; doch ist es interessant zu beobachten, wie man diese alten Pläne der thermischen Zersetzung von Aluminiumsalzen in neuester Zeit wieder aufgreift.

Augenblicklich wird in der Technik fast alles Al_2O_3 durch Calcinieren von $Al(OH)_3$ gewonnen (s. S. 294) welches nach dem alkalischen Aufschluß von Bauxit in großen Mengen hergestellt wird.

Bauxit kann außer durch Natronlauge (z. B. nach BAYER) pyrogen mit Soda (z. B. nach LÖWIG-LE CHATELIER) oder durch Natriumsulfat, Kohle und sonstige Zuschläge (z. B. nach PENIAKOFF) aufgeschlossen werden. Diese Aufschlußmethoden liefern sämtlich Natriumaluminat und kennzeichnen sich daher als im Grunde alkalische Verfahren. Aus den Aluminatlaugen wird dann auf verschiedene Weise stets zunächst $Al(OH)_3$ gewonnen. Diese Verfahren sollen daher unter „Aluminiumhydroxyd" besprochen werden.

Andererseits kann Bauxit, besonders der „weiße" eisenarme Bauxit, auch nach einem der sauren Verfahren aufgeschlossen werden. Es treten hier aber dieselben

Schwierigkeiten wie bei den Tonerdesilicaten auf, nämlich die Schwierigkeiten der Enteisenung. Die sauren Verfahren, die prinzipiell gleiche Verhältnisse beim Bauxit wie bei Ton und andern tonerdehaltigen Stoffen ergeben, sind teils bei den Alaunen, Bd. I, 267, bei Aluminiumchlorid, Bd. I, 271, und Aluminiumsulfat, Bd. I, 312, besprochen. An dieser Stelle sollen nur die in sich geschlossenen Verfahren zur Tonerdedarstellung besprochen werden, wie das Aloton-Verfahren von M. BUCHNER sowie die Verfahren von *Riedel* und HESS. Zwar entsteht hierbei zum Teil zunächst ebenfalls $Al(OH)_3$, das später calciniert werden muß. Doch zeichnen sich die meisten Verfahren dadurch aus, daß die erhaltenen Aluminiumsalze einer thermischen Zersetzung unterworfen werden, wodurch außer Al_2O_3 die Aufschlußsäure für neuen Aufschluß zurückgewonnen wird. Auch die Verarbeitung von Leucit sowie der Labradorgesteine mit Salpetersäure wird hier abgehandelt. Außerdem ist an dieser Stelle eine Gruppe von Verfahren zu besprechen, die durch bestimmte Zuschläge zu den tonerdehaltigen Stoffen und gleichzeitige reduzierende Schmelzen (Verfahren von HAGLUND) direkt Al_2O_3 zu gewinnen suchen. Alle Verfahren also, die durch den Aufschluß zu irgend welchen Aluminaten gelangen, werden nicht hier, sondern unter Aluminiumhydroxyd besprochen werden.

Heute wird noch, wie bereits gesagt wurde, die Hauptmenge des Al_2O_3 durch Calcination aus $Al(OH)_3$ hergestellt. Um vollkommen wasserfreies Aluminiumoxyd zu erhalten, d. h., um auch das chemisch gebundene Wasser zu vertreiben, bedarf es eines starken Glühens etwa bis zu 1200°. Wird das Aluminiumoxyd nicht bis zu heller Rotglut erhitzt, so nimmt es nach dem Erkalten wieder Wasser auf und ist unbrauchbar für die Schmelzflußelektrolyse. Die Calcination findet in rotierenden Drehöfen statt. Immer ist diese aber ein kostspieliger Prozeß; denn einmal ist der Brennstoffverbrauch, einerlei, welche Ofenkonstruktion man auch wählt, ziemlich hoch, und andererseits entsteht bei dieser Operation ein beträchtlicher Materialverlust. Das pulverförmige, spezifisch nicht schwere Aluminiumoxyd wird nämlich äußerst leicht von dem Zug der Verbrennungsgase mitgeführt und entweicht auch durch die kleinsten Undichtigkeiten und Risse in der Apparatur. Man arbeitet daher neuerdings gern mit geringem Unterdruck und scheidet den mitgerissenen Oxydstaub durch elektrische Entstauber (s. Elektrofilter) ab.

Ein hierhergehöriges Patent sei erwähnt, nämlich das der COMPAGNIE DES PRODUITS CHIMIQUES D'ALAIS (*D. R. P.* 165 612). Nach diesem erreicht man durch Zusatz von etwa 1% Aluminiumfluorid oder Flußsäure zu dem Tonerdehydrat, daß dieses nach dem Glühen nicht mehr die Tendenz zeigt, wieder Wasser aufzunehmen. Auch soll dieser Zusatz es ermöglichen, mit kürzerem Calcinieren und einer niedrigeren Temperatur auszukommen. Ein anderes Patent (*D. R. P.* 180 712) beschreibt die Konstruktion eines Calcinierofens, der sich zum Calcinieren des Tonerdehydrats besonders gut eignen soll, da bei ihm Vorkehrungen gegen das Fortreißen des Aluminiumoxyds und daraus entstehenden Materialverlust getroffen sind. In der Regel aber benutzt man wohl, wie erwähnt, rotierende Calcinieröfen, die dem in Abb. 101 dargestellten im Prinzip vollkommen gleichen und auch in der Ausführung ähnlich sind.

Thermische Verfahren.

a) Die verhältnismäßig umständliche Darstellung des Aluminiumoxyds über Tonerdehydrat mußte es natürlich verlockend erscheinen lassen, aus dem Bauxit direkt wasserfreies Aluminiumoxyd zu gewinnen. Das Patent von F. HASSLACHER (*D. R. P.* 85021) und die Patente von CH. M. HALL (*D. R. P.* 143 901 und 135 553) beschäftigen sich hiermit. Durch Schmelzen von Bauxit mit der berechneten Menge Kohle im elektrischen Ofen soll man ziemlich reines geschmolzenes Aluminiumoxyd erhalten, während Eisenoxyd, Kieselsäure (und Titansäure) reduziert werden, eine leichtflüssige Schmelze von Ferrosilicium am Boden des Ofens bilden und so vom Aluminiumoxyd gut zu trennen sind. Die technische Durchführung dieser

schönen Methode scheiterte an dem hohen Stromverbrauch und an dem Umstand, daß das so gereinigte Aluminiumoxyd immer noch SiO_2 und TiO_2 enthält. Eine Verschlechterung des HALLschen Verfahrens ist in den *A. P.* 938 634 und 960 712 beschrieben, die mit überschüssiger Kohle arbeiten.

Es seien im Anschluß an dieses Verfahren noch einige Patente ohne technische Bedeutung erwähnt, die sich gleichfalls reduzierender Schmelzen bedienen. Durch Zuschläge von Metallen, die eine größere Affinität zum *Si* als zum *Al* besitzen, zu einem Gemisch von Tonerdesilicaten und Kohle kann außer der betreffenden Legierung nebenbei oder als Hauptprodukt mehr oder weniger reine Tonerde gewonnen werden. So soll nach dem *F. P.* 525 097 krystallisierte Tonerde dadurch erhalten werden, daß man ein Gemisch von Bauxit, Kohle und reichlich Eisenabfällen im Flammofen erhitzt. Dabei entsteht Ferrosilicium mit 16–18% *Si* und fast reine(?) Tonerde von 99% Al_2O_3. Auch MOLDENHAUER (*Metallurgie* **6**, 14 [1909]) gelangte zu einem ähnlichen Ergebnis, indem er Ton mit Hämatit unter Zusatz von Kohle zusammenschmolz. Tonerde wird als Nebenprodukt gewonnen; da sie noch unrein ist, muß sie umgeschmolzen werden, wodurch der SiO_2-Gehalt auf 0,5% vermindert wird. Die *D. R. P.* 204 004 und 205 790 arbeiten mit Zuschlägen von Kohle und Borverbindungen. Man erhält so außer geschmolzener Tonerde ein mit Bor legiertes Eisen von beträchtlicher Härte.

Das *D. R. P.* 381 348 schlägt vor, den Bauxit einer Vorbehandlung zu unterwerfen, die den Zweck hat, das Eisenoxyd durch Wasserstoff, Kohlenoxyd, Kohle, Teer u. s. w. zu Metall zu reduzieren. Nach Erkalten in reduzierender Atmosphäre soll man 96% des im Bauxit ursprünglich vorhandenen Fe_2O_3 magnetisch als Eisen entfernen können. Vgl. auch das ähnliche *E. P.* 19295. Technisches Interesse dürfte auch dieses Verfahren nicht haben.

Alle diese Verfahren arbeiten einstweilen zu teuer, so daß sie ohne technische Bedeutung sind. Jedoch haben derartige Prozesse, bei denen die Verunreinigungen, wie SiO_2, Fe_2O_3 u. s. w. durch Reduktion in Ferrosilicium übergeführt werden, den großen Vorteil gegenüber dem BAYER-Verfahren, daß man auch Bauxit von höherem SiO_2-Gehalt verarbeiten kann, unter Umständen sogar Tonerdesilicate. Die Erschließung dieser minderwertigen Bauxite aber ist infolge des großen Abbautempos der SiO_2-armen Bauxite von großer Bedeutung.

b) Ganz besondere Bedeutung aber hat in letzter Zeit das HAGLUND-Verfahren gewonnen. Es ist durch verschiedene Patente geschützt: *D. R. P.* 407 927, *Schw. P.* 107 250, *F. P.* 567 481 und 596 293, außerdem *D. P. a.* H. 92127, 12 m. 6 (s. auch den Aufsatz von HAGLUND in *Ind. engin. Chem.* **1926**, 67/68). Das Verfahren ist in den VEREINIGTEN ALUMINIUMWERKEN, LAUTAWERK, durchprobiert worden. Die Ergebnisse sind so günstig gewesen, daß diese sich zum Bau einer größeren Anlage nach HAGLUND entschlossen haben.

Das HAGLUND-Verfahren ist gleichsam eine Weiterentwicklung des *Norw. P.* 21010 (HALVORSEN); darnach werden Tonerdesilicate durch Schmelzen mit Kohle zu Siliciden reduziert und diese durch Hinzufügen von Schwefel- oder Magnetkies in Ferrosilicium übergeführt. Gleichzeitig bildet sich eine leichtere Schlacke aus Al_2S_3, die durch Behandlung mit Wasser in Oxyd übergeführt werden kann, das allerdings wohl ziemlich unrein ist. Die Erfindung und die grundlegende Neuerung von HAGLUND besteht nun darin, nicht die gesamte Tonerde zu reduzieren und dann in Sulfid überzuführen, sondern nur etwa 20%. Die Aluminiumsulfidschlacke hat die Eigenschaft, bei den in Frage kommenden Temperaturen beträchtliche Mengen von Aluminiumoxyd zu lösen. Das Verfahren gestaltet sich in der Praxis so, daß Bauxit, mit Kohle und geeigneten Sulfiden wie Schwefelkies gemischt, im elektrischen Ofen kontinuierlich reduziert wird. Es entsteht dadurch einerseits Eisen bzw. eine Ferrosiliciumlegierung und andererseits die leichtere Schlacke, die 20% Al_2S_3 und etwa 80% Al_2O_3 enthält.

$$Al_2O_3 + 3\,C + 3\,FeS = Al_2S_3 + 3\,CO + 3\,Fe$$

Die Sulfidoxydschlacke ist leichtflüssig (Al_2S_3 schmilzt bei 1100°, Al_2O_3 bei 2050°), so daß sie leicht von der Legierung getrennt werden kann. Außer dem Vorteil, daß die Ofentemperatur, die zur Umsetzung nötig ist, durch die sulfidischen Zuschläge bedeutend erniedrigt wird, besteht noch der, daß das Oxyd in der Schlacke krystallisiert erhalten wird. Durch Regulierung der Abkühlgeschwindigkeit kann man so größere oder kleinere Krystalle erhalten. Das Sulfid kann in einem besonderen Arbeitsgang für sich hergestellt und dann mit dem andern Rohmaterial gemischt werden; doch hat es sich als vorteilhaft erwiesen, das Sulfid erst während des

Prozesses selbst entstehen zu lassen. Da angenommen wird, daß die Tonerde des Bauxits erst durch die Kohle reduziert werden muß, ehe sie sich zu Al_2S_3 umsetzt, so muß die Menge der zugesetzten Kohle so bemessen werden, daß sowohl Fe_2O_3, SiO_2 u. s. w., wie auch die entsprechende Menge der Tonerde reduziert werden können. Bei großem Eisengehalt des Bauxits hat es sich als vorteilhaft erwiesen, ihn zunächst mit Schwefelwasserstoff, z. B. während der Calcination, zu behandeln, der in einem späteren Arbeitsgang durch Zersetzung der Oxydsulfidschlacke durch Wasser oder Salzsäure gewonnen wird. Durch die Schwefelung des Bauxits soll der Verbrauch an Pyrit um $1/3$ und der Verbrauch von elektrischer Kraft um $1/4$ vermindert werden.

Die Eisen-Silicium-Legierung, die sich durch Reduktion bildet und sich am Boden des Ofens ansammelt, läßt sich leicht von der Schlacke trennen. Sie hat nur einen geringen Schwefelgehalt wegen der hohen Temperatur des Ofens und, weil das Aluminium eine größere Verwandtschaft zum Schwefel hat als das Eisen. Außerdem hat diese Art der Herstellung von *Fe-Si*-Legierungen den Vorteil, daß durch die Sulfidschlacke die Verdampfung des Siliciums weitgehend verhindert wird. Dieses Verfahren kann dann besonders gut angewendet werden, wenn es sich um die Darstellung von Legierungen mit hohem Gehalt an *Si*, *Al* oder *Ca* handelt.

Die Oxyd-Sulfid-Schlacke wird mit Wasser oder Salzsäure zersetzt und der so entstehende Schwefelwasserstoff entweder im CLAUS-Ofen auf Schwefel verarbeitet oder zur Bauxitschwefelung verwendet. Es hinterbleibt ein Gemisch von krystallisierter Tonerde und von $Al(OH)_3$, das mechanisch vermischt ist mit geringeren Mengen von FeS und TiS_2. Das $Al(OH)_3$ wird von den Oxydkrystallen mechanisch getrennt; diese werden nach Waschen mit warmer verdünnter Schwefelsäure (zur Entfernung von Titansulfid) getrocknet. Das $Al(OH)_3$ kann man nach der Calcination in den Prozeß zurückführen, oder es wird zur Herstellung von Aluminiumsalzen oder von hochtonerdehaltigem Zement (Schmelzzement, s. Mörtel) verwendet. Bei der Behandlung der Oxyd-Sulfid-Schlacke mit Salzsäure erhält man außerdem $AlCl_3$.

Nach den im LAUTAWERK ausgeführten Versuchen soll ein Oxyd erhalten worden sein, das folgende Verunreinigungen enthält: SiO_2 : Spur bis 0,02%; TiO_2 : 0,18–0,26%; S : 0,16–0,20%; Fe_2O_3 : Spur bis 0,12%.

Man schätzt, daß ein Werk mit einer Jahresproduktion von 25 000 *t* Al_2O_3 etwa 5 Million. M. kostet, während nach Angaben von HAGLUND ein gleich großes Werk, das nach dem BAYER-Prozeß arbeitet, etwa 20 Million. M. Anlagekosten erfordert, wodurch jede Tonne erzeugten Oxyds um 60 M. höher durch Amortisationskosten belastet wird als bei HAGLUND. Ein anderer wichtiger Vorzug vor dem BAYER-Verfahren ist der, daß auch Bauxit mit hohem Eisen- und hohem SiO_2-Gehalt verarbeitet werden kann. Wenn es außerdem gelingt, die abfallenden *Fe-Si*-Legierungen zu verkaufen, so ist die Wirtschaftlichkeit des Prozesses kaum von der Qualität des Bauxits abhängig.

Die Herstellungskosten der Tonerde nach HAGLUND sollen sich im Vergleich zum BAYER-Verfahren wie folgt zusammensetzen:

HAGLUND-Verfahren:	Mark
Bauxit 2000 *kg* (1000 *kg* zu 26 M.)	52,–
Pyrit 1000 *kg* zu 30 M.	30,–
Kohle und Koks 400 *kg* (1000 *kg* zu 20 M.)	8,–
Elektroden 40 *kg* (1000 *kg* zu 350 M.)	14,–
Andere Materialien	10,–
Elektr. Kraft 6000 *KWh* (je 0,8 Pf.)	48,–
Arbeit	16,–
Reparaturen	8,–
Generalunkosten	10,–
Amortisation und Zinsendienst (10%)	20,–
	216,–
Gewinn aus Nebenprodukten (Legierung)	53,–
Nettokosten für 1000 *kg* Al_2O_3	163,–

BAYER-Verfahren:	Mark
Bauxit 2000 *kg*	52,–
Kohlen 2000 *kg* (1000 *kg* zu 17 M.)	34,–
Soda u. s. w.	25,–
Reparaturen (Filtertücher)	35,–
Elektr. Kraft 300 *KWh*	2,40
Arbeit	35,–
Generalunkosten	10,–
Amortisation und Zinsendienst (10%)	80,–
Nettokosten für 1000 *kg* Tonerde	273,40

Die Kalkulation des HAGLUND-Verfahrens ist reichlich optimistisch. Denn große Werke, die nach dem BAYER-Verfahren arbeiten, stellen sich die *t* Tonerde um etwa 20 M. billiger her, als in der Kalkulation angegeben. Nimmt man den Strompreis richtiger zu 1,2 Pf., so betragen die Kosten etwa 187 M., werden die Nebenprodukte nicht verkauft, so erhält man einen Preis von 240 M.

Das HAGLUND-Verfahren erscheint aussichtsreich. Doch muß betont werden, daß, abgesehen von der hohen Energiemenge, die zum Schmelzen und Reduzieren aufgebracht werden muß, eine Wirtschaftlichkeit nur dann gegeben ist, wenn es gelingt, wirklich ein so reines Al_2O_3 zu gewinnen, daß es zur Aluminiummetalldarstellung verwendet werden kann. Jedenfalls ist, wie auch amerikanische Sachverständige erwähnen, das $Al(OH)_3$, welches aus dem Sulfid der Schlacke gewonnen wird, noch so unrein, daß umständliche Reinigungsmaßnahmen nötig sind oder aber eine teure Trocknung, wenn es in den Prozeß zurückkehren soll. Auch bleibt es fraglich, ob die Legierungen stets verkäuflich sein werden. Das Werk, welches die VEREINIGTEN ALUMINIUMWERKE LAUTAWERK bauen, sollte Anfang 1927 fertiggestellt sein, doch hat sich die Inbetriebsetzung verzögert.

c) Ein anderes Verfahren, an dem besonders Amerika durch die „NORSK ALUMINIUM COMPANY" interessiert ist, ist das PEDERSEN-Verfahren (*Chemische Ind.* **1926**, 400; *Aluminium* **1927**, Nr. 7, S. 11, Norw. P. 43815). Hierbei wird die Herstellung von hochwertigem Eisen aus Eisenerzen mit der Gewinnung von Tonerde kombiniert. Bei der gewöhnlichen Darstellung von Eisen im Hochofen oder im elektrischen Hochofen werden solche Zuschläge gegeben, daß eine Schlacke entsteht, die überwiegend aus Calciumsilicat besteht, zusammen mit etwas Aluminiumsilicat und möglicherweise Calciumaluminat; doch beträgt der Al_2O_3-Gehalt nie mehr als 10%. Die Neuerung des Verfahrens besteht nun darin, daß man zu den Eisenerzen tonerdehaltige Mineralien, wie z. B. Bauxit, statt anderer Zuschläge hinzugibt, so daß eine Schlacke entsteht, deren Tonerdegehalt zwischen 30—50% und deren Kieselsäuregehalt zwischen 5—10% schwankt, während der Kalkgehalt etwa 40% beträgt. Diese Schlacke hat die Fähigkeit, besser als die sonst erhaltene Schlacke den Schwefel festzuhalten, infolge Bildung von Aluminiumsulfid, so daß ein Roheisen erzeugt wird bei Anwendung eines Eisenerzes mit 2% *Si*, das nur 0,002—0,05% *S* enthält. Die Schlacke besteht also im wesentlichen aus Calciumaluminat. Es wird z. B. eine Schlacke erhalten von folgender Zusammensetzung: $SiO_2 = 5{,}1\%$, $TiO_2 = 1{,}7\%$, $FeO = 4\%$, $Al_2O_3 = 48{,}3\%$, $CaO = 40{,}5\%$, $S = 0{,}8\%$. Diese Schlacke könnte direkt durch Vermahlen in Aluminatzement verwandelt werden, vorausgesetzt, daß durch geeignete Wahl der Rohmaterialien der Schwefelgehalt noch herabgesetzt werden kann. Sie soll sich ferner auch mit besonderem Vorteil auf reine Tonerde verarbeiten lassen. Zu diesem Zwecke wird die Schlacke zermalmt und mit warmer Sodalösung ausgelaugt. Es soll keine Reaktion mit den Silicaten und Titanaten erfolgen, sondern das Calciumaluminat setzt sich nach folgender Gleichung um: $CaO \cdot Al_2O_3 + Na_2CO_3 = Na_2O \cdot Al_2O_3 + CaCO_3$. Die so erhaltene Aluminatlauge kann in üblicher Weise weiter verarbeitet werden. Geringe Mengen mitgelöster Kieselsäure werden z. B. nach dem *A. P.* 1 422 004 durch Autoklavenbehandlung mit Kalk gefällt. Selbst wenn alle Reaktionen nach obigen Angaben verlaufen, ist zu berücksichtigen, daß die Tonerde nach diesem Verfahren über den alten komplizierten Weg von Aluminatlauge und Tonerdehydrat gewonnen wird.

Zur Ausnutzung dieses Verfahrens wurde die „A. G. KINSARVIK" mit einem Kapital von 5 Million. Kronen gegründet, die sich die Ausbeutung der Wasserkräfte des Kinso-Wasserfalles zur Aufgabe gestellt hat. Es scheinen sich aber Schwierigkeiten herausgestellt zu haben; denn die Gesellschaft hat um Verlängerung der Baukonzession nachgesucht.

Von allen diesen Verfahren ist das HAGLUND-Verfahren wohl das wichtigste; denn es brauchen nur 20% der Tonerde des Bauxites reduziert zu werden, wodurch

an Energie gespart und Al_2O_3 von einer viel größeren Reinheit erhalten wird als nach irgend einem der anderen thermischen Verfahren.

Allerdings erscheint es heute noch nicht ganz sicher, ob tatsächlich eine so reine Tonerde erhalten wird, daß sie direkt zur Aluminiummetalldarstellung verwendet werden kann.

In sich geschlossene saure Verfahren.

a) Aufschluß mit Ammoniumsulfat. Diese Verfahren arbeiten meist mit Ammoniumsulfat anstatt der Schwefelsäure. Es wird im Laufe des Verfahrens regeneriert und wieder in den Prozeß zurückgeführt. Das erste derartige Verfahren ist von J. HEIBLING im *D. R. P.* 70549 beschrieben. Darnach werden Tone mit einem Gemisch von Ammoniumsulfat und Kaliumsulfat (1 *Mol.* Al_2O_3 : 3 *Mol.* $(NH_4)_2SO_4$: 1 *Mol.* K_2SO_4) auf 275—300° erhitzt, wobei NH_3 entweicht; die Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt, mit Kaliumferrocyanid enteisent, $Al(OH)_3$ mit dem gewonnenen Ammoniak ausgefällt und die Lauge nach dem Eindampfen wieder zum Aufschluß benutzt. Aufschlüsse mit Ammonsulfat sind vielfach weiter verfolgt worden, da dieses Salz die angenehme Eigenschaft hat, in der Hitze unter Entwicklung von Ammoniak zu zerfallen, wodurch Säure frei wird, die nun auf die Rohstoffe einwirken kann. Nach dem *D. R. P.* 198 707 von E. L. RINMANN erhitzt man das gepulverte Material mit Ammonsulfat auf 400°, wobei sich folgende Reaktion vollziehen soll:

$$Al_2O_3 \cdot SiO_2 + 3\,(NH_4)_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 6\,NH_3 + SiO_2 + 3\,H_2O.$$

In Wirklichkeit ist der Verlauf etwas komplizierter. Es entsteht zunächst ein Ammoniakalaun. Wenn man die Mengenverhältnisse so wählt, daß Ammonsulfat nicht im Überschuß ist, so bleiben beim Auslaugen des Reaktionsgutes Kieselsäure und Eisenoxyd zurück, während Alaun und Aluminiumsulfat in Lösung gehen. Das *D. R. P.* 201 893 desselben Autors beschreibt die Umwandlung von Alaun und Aluminiumsulfat in pulverförmige Tonerde, derart, daß das feinkrystallisierte oder gepulverte Gut in *konz.* Ammoniak eingetragen wird, wodurch ein sandiges Produkt von Tonerdehydrat erhalten wird, das dann wie üblich calciniert werden muß. Vgl. auch die später erwähnten Patente von BUCHNER.

In ähnlicher Weise gehen J. D. RIEDEL A.-G. (*D. R. P.* 359 975, 368 650, 375 703, 386 614) und HESS (*D. R. P.* 360 201, 388 996 und 376 717) bei dem Ammonsulfataufschluß und bei der Verarbeitung der Reaktionsmasse vor. Nach dem *D. R. P.* 359 975 soll ein günstigeres Verhältnis zwischen den gelösten Aluminium- und Eisensalzen erreicht werden, als es früher möglich war, wenn der Aufschluß mit Ammonsulfat bei niedrigerer Temperatur (360°) und bei kürzerer Aufschlußzeit geschieht als zur vollständigen Aufschließung nötig wäre. Nach HESS (*D. R. P.* 360 201) läßt sich die Ausbeute gegen frühere Verfahren verbessern, u. zw. dadurch, daß man das Aufschlußgut vor der Verarbeitung längere Zeit im trockenen oder feuchten Zustande, mit Ammonsulfat oder Ammoniakalaun gemischt, lagern läßt. Nach *D. R. P.* 388 996 ist weiterhin eine Steigerung der Ausbeute dadurch zu erreichen, daß man den Aufschluß mit überschüssigem Ammonsulfat, also nicht mit 4 *Mol.* Ammonsulfat auf 1 *Mol.* Al_2O_3, wie es früher von RINMANN vorgeschlagen war, sondern mit 5—7 *Mol.* Ammonsulfat vornimmt. Das Gut wird zweckmäßig in nichtgetrocknetem oder in angefeuchtetem Zustande verarbeitet. HESS will dadurch eine Ausbeute von 95% der Tonerde erreicht haben. Ferner ist es nach *D. R. P.* 376 717 vorteilhaft, das so erhaltene Schmelzgut nicht mit Wasser, sondern mit Ammonsulfatlösungen bzw. Mutterlaugen oder Waschwassern auszulaugen, damit eine Hydrolyse der Sulfate unter Abscheidung von unlöslichem basischen Aluminiumsulfat und dadurch Verminderung der Ausbeute verhindert wird. Der Aufschluß mit Ammonsulfat bedarf einer guten Temperaturregulierung, wenn man weitgehend eisenfreie Lösungen erhalten will. Durch *D. R. P.* 386 614 wird eine besondere Ausführungsform eines Drehrohrofens geschützt, der weder

innen noch außen Heizungen im üblichen Sinne aufweist (durch Generatorgas würde das entstehende Ammoniak teilweise zu Stickstoff abgebaut), sondern Druckwasserröhren, die den Ofen in seiner ganzen Länge durchziehen. Außer guter Temperaturregulierung ist sauberes Arbeiten möglich, auch soll der Verschleiß der Apparatur nur gering sein. Das *D. R. P.* 368 650 stellt fest, daß überschüssiges Ammonsulfat, besonders bei Gegenwart einer genügenden Menge einer Base, die Gewinnung eines eisenarmen Alauns aus eisenhaltigen Laugen erleichtert, wodurch Eisenoxydulsulfat in Form basischer Salze in Lösung bleibt. Nach *D. R. P.* 375 703 endlich ist es vorteilhaft, die Krystallisation des Alauns nicht sofort einzuleiten, sondern die Lösung erst noch längere Zeit auf 75—80° zu erwärmen, weil dadurch das Eisen als basisches Eisensulfat kolloidal in Lösung geht. Es wird dann langsam unter Rühren abgekühlt, wodurch feine Krystalle erhalten werden, die kaum durch Mischkrystalle mit Eisensalzen verunreinigt sind. Diese Verfahren haben bisher keinen Eingang in die Technik gefunden.

In einer größeren Versuchsanlage durchgeprüft und als durchaus brauchbar gefunden ist hingegen ein anderes, von M. BUCHNER ausgearbeitetes Verfahren, das unter dem Namen Aloton-Verfahren bekanntgeworden ist. Aber auch dieses wird im großen nicht ausgeführt, da es bei den gegenwärtigen Wirtschaftsverhältnissen nicht billiger arbeitet als das BAYER-Verfahren; jedoch kann es im Falle schwieriger Bauxitbeschaffung, da es von gewöhnlichem Ton ausgeht, erhöhte Bedeutung gewinnen. BUCHNER arbeitet folgendermaßen:

Der lufttrockene Ton wird in Trockentrommeln bei 300° vorgetrocknet, in Rohrmühlen gemahlen und dann bei 500° calciniert. Der so vorbereitete Ton wird nicht, wie bei den vorhergehenden Patenten, mit Ammonsulfat aufgeschlossen, sondern durch Ammonbisulfat. Zu diesem Zweck wird Ammonsulfat in von außen auf 380° erhitzten Zersetzungstrommeln in Bisulfat und Ammoniak aufgespalten, welch letzteres zusammen mit geringen Mengen Wasserdampf zur NH_3-Absorption geleitet wird. Der calcinierte Ton wird darauf in das mit Wasser gelöste Bisulfat eingetragen, das in gußeisernen Gefäßen durch eingegossene Hochdruckrohre (FREDERKING-Apparate, Bd. I, 18) auf etwa 200° gehalten wird. Wenn Rührwerke für gute Mischung sorgen, ist der Aufschluß in kurzer Zeit beendet. Durch Zugabe von dünner Lauge, die im Laufe der Fabrikation gewonnen wird, wird die Masse in der erforderlichen Konsistenz erhalten, so daß ein Verstopfen der Auslaßöffnungen nicht erfolgt. Nachdem der Inhalt der Aufschlußgefäße in Verdünnungsgefäßen mit Rührwerken bei 90° verdünnt ist, wird der Rückstand von der Lösung durch Filtration getrennt. Die Lösung wird dann stufenweise in einem System doppelwandiger Rohrelemente stark gekühlt, u. zw. wird sie mit einer solchen Geschwindigkeit durch die Kühlrohre gepumpt, daß ein Anwachsen der Krystalle an den Wandungen unmöglich ist. Die so erhaltenen Ammoniakalaunkrystalle werden noch einmal aus einer 80° warmen Ammonsulfatlauge zwecks weiterer Reinigung von Eisen umgelöst. Der gereinigte Alaun wird durch angewärmte Luft vorgetrocknet und dann mit Ammoniaklösung zur Fällung des Aluminiums als Tonerdehydrat behandelt. Bei richtigem Arbeiten findet eine Art Pseudomorphose statt, da das Hydrat die Krystallstruktur des Alauns beizubehalten scheint. Dieses wird gut ausgewaschen und dann in einem Drehrohrofen bei 1200° calciniert. Die Mutterlauge, die außer dem wiedergewonnenen Ammonsulfat die Verunreinigungen an Eisen enthält, wird nach Behandlung mit ozonisierter Luft durch Ammoniak vom Eisen befreit und wandert zu neuer Aufspaltung zu Bisulfat und neuem Aufschluß in den Betrieb zurück. Die Herstellungskosten sollen sich auf etwa 280 M. pro 1 *t* Al_2O_3 belaufen, wobei angenommen ist, daß hierfür etwa 5 *t* Ton mit 34% H_2O und 140 *kg* Ammonsulfat verbraucht werden.

Es sei zum Vergleich an die Produktionskosten erinnert, die bei Besprechung des HAGLUND-Verfahrens mitgeteilt wurden. Darnach kostet 1 *t* Al_2O_3 nach BAYER

M. 273,40 und nach HAGLUND bei Verwertung der abfallenden Nebenprodukte 163 M. Das Aloton-Verfahren stellt eine Lösung des Problems dar, reine Tonerde aus Ton zu gewinnen. Es hat aber den Nachteil, daß es reichlich teuer arbeitet. Ist es außerdem bisweilen schwierig, wirklich eisenfreien Alaun zu erhalten, so ist auch die Filtration des Rotschlammes, der durch die Befreiung der ammonsulfathaltigen Mutterlaugen durch Fällung mit NH_3 entsteht, nicht ganz einfach. Ein Vorteil des Verfahrens ist der, daß weder besondere Zuschläge nötig sind noch irgend welche Abfallstoffe entstehen, die verwertet werden müßten. Das Aloton-Verfahren ist durch eine große Anzahl von Patenten geschützt. Von den 14 *D. R. P.*, die an BUCHNER erteilt sind, befassen sich allein 9 Patente mit der Herstellung eines leicht filtrierbaren und gut auswaschbaren Tonerdehydratniederschlages, ein Beweis dafür, wie schwer es ist, eine brauchbare Ammoniakfällung zu erreichen.

Durch das *D. R. P.* 425 222 ist BUCHNER der Aufschluß mit Ammonbisulfat geschützt. Wichtig ist es, für die Aufspaltung des Ammonsulfats in Bisulfat und Ammoniak geeignete Materialien zu finden. Im *D. R. P.* 381 762 wird die Anwendung von *Al, Mg, Si* oder anderen Legierungen oder Legierungen mit Schwermetallen als geeignet vorgeschlagen und geschützt. Die Umwandlung des Alauns in Aluminiumhydroxyd und die Reinigung der Mutterlaugen mit Ammoniak ist im *D. R. P.* 388 168 geschützt. Nach *D. R. P.* 303 923 reinigt man Ammonsulfatlösungen durch Zusatz von überschüssiger *konz.* Ammonsulfatlösung. Der entstehende Alaun soll nach einmaligem Umkrystallisieren aus überschüssiger Ammonsulfatlösung eisenfrei sein. Auch kann man eisenfreie Aluminiumsulfatlösungen mit Ammoniak in der Weise behandeln, daß man nur so viel Ammoniak zusetzt, als zur Fällung von basischem Aluminiumsulfat nötig ist. Man soll dadurch einen Niederschlag von basischem Aluminiumsulfat erhalten, der auch nach dem Auswaschen noch NH_3 und Schwefelsäure enthält und der die besonders schätzenswerte Eigenschaft hat, daß er sich thermisch auffallend gut zersetzen läßt unter Bildung von Al_2O_3, SO_3 und NH_3. Endlich sei noch das *D. R. P.* 299 121 erwähnt; es ist eine Verknüpfung zwischen saurem und alkalischem Verfahren. Man kann darnach vorteilhaft den Ton in Schwefelsäure lösen, aus der erhaltenen Lösung mit gasförmigem Ammoniak oder Kokereigas Tonerdehydrat fällen, wobei ein sandiger, leicht zu behandelnder Niederschlag entsteht, und darauf das Gemisch der Hydroxyde durch heiße Natronlauge in Aluminatlösung und unlösliches $Fe(OH)_3$ überführen. Im Anschluß hieran seien noch kurz die BUCHNERschen Patente besprochen, die sich mit der Herstellung gut filtrierbarer und auswaschbarer Niederschläge aus Aluminiumsalzlösungen beschäftigen. Bekanntlich fällt es schwer, durch Fällung mit Ammoniak solche leicht zu behandelnden Tonerdehydrate zu erhalten. Die *D. R. P.* 299 763 und 304 281 schlagen vor, feste Salze ev. unter Druck zu behandeln; *D. R. P.* 301 612 schützt die Verarbeitung von Schmelzen von krystallwasserhaltigen Salzen, die *D. R. P.* 301 675 und 302 412 die Fällung von *konz.* Lösungen bzw. das Eintropfenlassen der *konz.* Aluminiumsalzlösungen in die Fällungsflüssigkeit, das *D. R. P.* 348 905 die Fällung mit großem Ammoniaküberschuß, *D. R. P.* 299 781 den Umsatz der schwerer zu verarbeitenden Aluminiumsulfatlösungen mit $BaCl_2$, $CaCl_2$ oder *KCl*, so daß unlösliche oder schwer lösliche Sulfate entstehen und leicht fällbare Aluminiumchloridlösung. Das *D. R. P.* 301 332 wendet die Dialyse im Fällungsmittel an, wodurch eine Trennung des Niederschlages von der Lösung erreicht wird, und das *D. R. P.* 303 312 endlich empfiehlt, das Auswaschen des Tonerdehydrates in einem Extraktionsapparat vorzunehmen. — Wie aus diesen Patenten hervorgeht, kommt es darauf an, nicht in verdünnten Lösungen wie in der analytischen Chemie zu arbeiten, sondern in hoher Konzentration.

Ähnliche Wege, wie sie BUCHNER vorschlägt, sind im Norw. P. 32204 angegeben. Hier wird allerdings mit Schwefelsäure aufgeschlossen, aber auch hier wird

eine Enteisenung durch Krystallisation als Ammoniakalaun durch Zugabe von Ammonsulfat angestrebt. Es ist zur Gewinnung eisenfreien Alauns besonders günstig, wenn man die Eisensalze reduziert, ein Verfahren, welches auch für die Krystallisation von einfachem Aluminiumsulfat aus eisenhaltigen Lösungen vorteilhaft ist.

Des weiteren ist im *D. R. P.* 380 234 der AKT. NORSK ALUMINIUM CO. vorgeschlagen, kalireichen Ton mit Kammersäure aufzuschließen, Kalialaun abzuscheiden und diesen in bekannter Weise bei 700 – 800° thermisch in Al_2O_3, K_2SO_4 und SO_3 zu zersetzen. Da uncalcinierter Ton im Überschuß verwendet wird, so soll der Kalialaun frei von Eisen sein. W. SCHUHMACHER will im *D. R. P.* 383 435 Ton oder Bauxit mit Dämpfen von Schwefelsäure und bei Gegenwart von Luft bei 400° aufschließen, wobei Eisenoxyd unangegriffen bleiben soll. Das ausgelaugte $Al_2(SO_4)_3$ soll dann bei 1000° thermisch zersetzt werden, unter Regenerierung von SO_3. Auch das *D. R. P.* 383 434 von P. ASKENASY und M. DREIFUS dürfte wohl kaum für die technische Herstellung reiner Tonerde in Betracht kommen. Sie reduzieren rohes $Al_2(SO_4)_3$ bei etwa 1000° durch kohlenwasserstoffhaltige Gase, wobei S und H_2S entweichen, und entfernen aus der zurückbleibenden Tonerde das Eisen mit verdünnten Säuren.

b) Aufschluß mit Salzsäure. Tonerdesilicate werden in Salzsäure gelöst, das Gemisch von Aluminium- und Eisenchlorid durch geeignete Maßnahmen (Krystallisation u. s. w.) zerlegt und das gereinigte Aluminiumchlorid thermisch in Tonerde verwandelt. Die hierbei gewonnene Salzsäure geht wieder in den Prozeß zurück.

Im Anschluß an die unter Aluminiumchlorid, Bd. **I**, 271, erwähnten Verfahren sollen hier noch die folgenden behandelt werden. Durch das *D. R. P.* 357 900 von *Griesheim* wird aus der geringeren hydrolytischen Spaltbarkeit der Ferrosalze im Vergleich zu den Aluminiumsalzen insofern Nutzen gezogen, als das reduzierte Salzgemisch in sauerstofffreier Atmosphäre auf 300° erhitzt wird, auf eine Temperatur also, bei der das Aluminiumchlorid infolge fast völliger Zersetzung in Al_2O_3 unlöslich wird, während Ferrochlorid zwar fast ganz entwässert wird, aber doch noch leicht löslich ist. Das so hergestellte Al_2O_3 soll nur 0,2—0,4% Fe_2O_3 enthalten. Nach der *D. P. a.* C 35528 (12 m. 6) der *I. G.* wird die thermische Zersetzung unter unmittelbarer Berührung mit heißen, reduzierend wirkenden Gasen durchgeführt; auch kann die Enteisenung dadurch noch verbessert werden, daß man die erhaltene Tonerde im Chlorstrom oder mit salzsäurehaltigem Gas erhitzt, wodurch $FeCl_3$ abdestilliert.

Eine Vorbehandlung des Tones, die sich aber technisch sehr schwer durchführen lassen dürfte, wird durch *D. R. P.* 369 233 (*Griesheim*) geschützt. Darnach werden Aluminiumsilicate mit Salzsäure oder Schwefelsäure und Kohle mehrere Stunden in der Hitze behandelt und dann im gleichen Aufschlußgefäß die Aufschlußsäure durch Erhöhung der Temperatur gleich wieder ausgetrieben. Durch diese Maßnahme hinterbleibt ein Gemenge von Al_2O_3, Fe_2O_3 und SiO_2. Wird dieses Gemenge dann mit dünner Natronlauge verrührt, so bleibt überraschenderweise die Kieselsäure fast vollständig im Rückstand zurück, ebenso natürlich das Eisenoxyd, während die Tonerde gelöst wird. Eine Weiterverarbeitung kann nach dem BAYER-Verfahren erfolgen. Andererseits kann man das Gemenge einer Elektroosmose unterwerfen, wodurch Fe_2O_3 und Al_2O_3 zur Kathode und SiO_2 zur Anode wandern. Durch Schaber wird das Aluminium- und Eisensalz von der Kathode abgeschabt, eine weitere Reinigung kann nach BAYER erfolgen. Nach *D. R. P.* 411 580 kann die im vorhergehenden Patent angegebene Methode zur Aufspaltung des Tones in ein Gemenge seiner Bestandteile gut in einem Drehrohrofen ausgeführt werden. Am oberen Ende des Ofens werden Ton und 20%ige Salzsäure zusammen eingeführt, während vom unteren Ende her Heizgase und Wasserdampf eintreten. Durch Steigerung der Temperatur bis auf 400—500° am unteren Ende des Ofens wird die Aufschlußsäure ausgetrieben, die verdichtet und dann wieder neu verwendet werden kann, während der Ton in das obige Salzgemisch übergeführt, als feste Masse den Ofen verläßt. Benutzen die beiden letzten Patente zur Enteisenung das BAYER-Verfahren, so daß etwa eine Kombination zwischen saurem und alkalischem Verfahren vorliegt, so wird in den *D. R. P.* 414 128 und 438 745 von *Griesheim* die Herstellung von reinem eisenfreien Aluminiumchlorid durch Krystallisa-

tion in stark saurer Lösung beschrieben und daran anschließend die thermische Zersetzung des $AlCl_3$ und die Kondensation der anfallenden Salzsäure. Vgl. auch die Angaben von H. SPECKETER (*Ztschr. physikal. Chem.* **110**, 514) über dieses als Tonaufschlußverfahren (*Griesheim*) bezeichnete Verfahren.

Über die Abscheidung von Aluminiumchloridkrystallen mittels Salzsäuregases aus gesättigten Lösungen s. Aluminiumchlorid.

Die aus dem Ton erhaltene Lösung in Salzsäure kann man nach dem *D. R. P.* 429 717 der *I. G.* unter Vermeidung der thermischen Zersetzung auch mit einer bestimmten Menge von Sulfaten versetzen und dann mit einer zur vollständigen Fällung ungenügenden Menge an Alkali, NH_3 oder Ammonsalzen. Dadurch fällt ein basisches Sulfat aus, welches sich gut filtrieren und auswaschen läßt. Nimmt man die Fällung nach erfolgter Reduktion der Eisensalze vor, so erhält man einen eisenfreien Niederschlag; auch kann die Fällung gegebenenfalls unter Druck geschehen.

Die Aufschlüsse mit Salzsäure haben alle den Nachteil, daß das Gerätematerial sehr stark von der Säure selbst, wie auch von den Chloriden angegriffen wird. Es ist daher immer die Gefahr vorhanden, daß schon gereinigtes Chlorid nachträglich wieder verunreinigt wird, ganz abgesehen von den hohen Kosten, die durch den schnellen Verschleiß der Apparatur entstehen. Auch aus diesem Grunde sind die Vorschläge für Aufschlüsse von Tonerdesilicaten mittels Salzsäure längst nicht so zahlreich wie die für Aufschluß mit Schwefelsäure. Hingewiesen sei ferner auf die *F. P.* 584 244, 585 769, 587 199 sowie auf das *D. R. P.* 364 740, die sich mit der Reindarstellung von Aluminiumchlorid und dessen Zersetzung befassen, ohne irgend welche neuen Gesichtspunkte zu enthalten.

c) Verarbeitung von Leucit. Ebenfalls mit Salzsäure arbeiten die Vorschläge, die besonders von G. A. BLANC zur Verarbeitung der italienischen Leucitlager gemacht sind. Dieser Leucit soll in Italien in so mächtigen Lagern vorkommen, daß sein Gehalt an K_2O auf 9 Milliarden *t* geschätzt wird (*Chem. Ind.* **1926**, 1142). Er ist ein Kalisilicat von der theoretischen Zusammensetzung $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4\,SiO_2$; doch ist er meistens stark verunreinigt. Häufig ist auch das Kalium durch Natrium oder Calcium ersetzt. Ein Leucit aus dem Vulkan von Roccamonfina, der viel K_2O enthält, hat z. B. folgende Zusammensetzung (*Metallbörse* **1927**, Nr. 2): SiO_2 83%, Al_2O_3 2%, Fe_2O_3 9%, K_2O 0,3%, Na_2O 0,6%. Nach Aufbereitung durch Separatoren hatte sich die Zusammensetzung folgendermaßen geändert: SiO_2 58%, K_2O 17,5%, Al_2O_3 21%, Fe_2O_3 1,4%, während theoretisch zusammengesetzter Leucit 55,1% SiO_2, 21,5% K_2O und 23,4% Al_2O_3 hat. Der Leucit war schon vor der Eruption des Vulkans im Innern gebildet und befindet sich daher in der Lavamasse in Form von sehr kleinen Krystallen. Um technisch reinen Leucit zu gewinnen, wird das Rohgestein (Lava) von Walzenbrechern bis zu einer Feinheit von etwa 3—5 *mm* zerkleinert, wodurch die Leucitkrystalle von der Lavamasse, in die sie eingebettet sind, mechanisch getrennt werden. Dieser Lavagrieß wird getrocknet und passiert dann elektromagnetische Scheider (s. Aufbereitung der Erze). Die Grundmasse, in der die Leucitkrystalle eingebettet sind (Basalt), wird vom Magneten angezogen und so von dem nichtmagnetischen Leucit getrennt. Nach THORSSELL (*Ztschr. angew. Chem.* **1926**, 1594) werden nach dieser Arbeitsweise in Italien bereits seit 15 Jahren große Mengen von Leucit verarbeitet, die teils fein gemahlen als Kalidünger verkauft, teils durch direktes Aufschließen mit Schwefelsäure auf Alaun weiterverarbeitet werden. Kann man die Leucitverarbeitung auch bisher nicht als Großindustrie ansprechen, so wird doch eifrig gearbeitet, um eine Großindustrie ins Leben zu rufen. Die „SOCIETA ITALIANA POTASSA" hat während des Jahres 1926 monatlich 1500 *t* angereicherten Leucit erzeugt. Ein weiteres Werk soll in Roccamonfina errichtet werden, welches monatlich 6000 *t* reinen Leucit herstellen kann.

Durch Behandeln mit Schwefelsäure läßt sich aus dem Leucit Kalialaun herstellen; jedoch wird wegen der hierbei entstehenden gallertartigen Kieselsäure relativ viel Waschwasser gebraucht, so daß hohe Verdampfungskosten entstehen. Nach den Vorschlägen von BLANC schließt man den Leucit vorteilhafter durch Salzsäure auf (*D. R. P.* 361 959 und 379 511) und gewinnt Kaliumchlorid und Aluminiumchlorid.

$$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4\,SiO_2 + 8\,HCl + 8\,H_2O = Al_2Cl_6 \cdot 12\,H_2O + 2\,KCl + 4\,SiO_2.$$

Von BLANC (*Ztschr. angew. Chem.* **1926**, 1594) wird mit großem Nachdruck darauf hingewiesen, daß im Leucit nicht nur das Kali ausnutzbar ist, sondern vor allem auch die Tonerde. Man läßt durch ruhende Schichten von grobzerkleinertem Leucit einen Strom von Säure oder saurer Lösung zirkulieren, bis alle Tonerde und alles Kali gelöst sind. Die Kieselsäure soll bei dieser Art der Ausführung die Gestalt der ursprünglichen Leucitkörnchen beibehalten und so leicht vollständig zurückgehalten werden können. Die bei der Auflösung entwickelte Reaktionswärme soll groß genug sein, um eine besondere Wärmezufuhr unnötig zu machen. Durch Abkühlen der gesättigten Lösung fällt zunächst KCl aus. Diese Mutterlauge wird auf etwa 70° erwärmt und dann in diese Lösung HCl-Gas eingeleitet, wodurch $AlCl_3 \cdot 6\,H_2O$ unter gleichzeitiger Reinigung von Eisen ausfällt. Die Erwärmung auf 70° hat den Zweck, das Mitfallen von KCl zusammen mit dem Aluminiumchlorid zu verhindern. Die Erwärmung auf 70° erfolgt einfach durch die Reaktionswärme, die beim Sättigen der Lauge mit HCl-Gas entsteht. Die Restlauge wird dann abgekühlt, wodurch sich noch etwas KCl ausscheidet, und geht dann in den Betrieb zurück. Nach BLANC soll es technisch gut möglich sein, das so erhaltene Aluminiumchlorid durch Erhitzen in Aluminiumapparaten auf etwa 350° in Aluminiumhydroxyd und HCl zu zerlegen und dieses durch weiteres Erhitzen auf 600—800° in Al_2O_3 zu verwandeln, das kein SiO_2 und weniger als 0,001% Fe enthalten soll (Chemistry and Ind. **43**, 158):

$$Al_2Cl_6 \cdot 12\,H_2O + 277{,}4\,Cal. = Al_2O_3 \cdot 3\,H_2O + 6\,HCl + 6\,H_2O.$$

Die beim Aufschluß zurückbleibende Kieselsäure kann auf Wasserglas, Silicagel u. s. w. verarbeitet werden. Die zum Aufschluß nötige Salzsäure wird synthetisch aus Chlor und Wasserstoff, die durch Elektrolyse gewonnen werden, hergestellt, sofern sie nicht teilweise bei der thermischen Zersetzung des Aluminiumchlorides anfällt.

Für die Verarbeitung von Leucit ist noch ein anderes Verfahren geschützt (*D. R. P.* 426 832). Darnach wird der Leucit mit weniger Salzsäure, als theoretisch zur völligen Lösung der Basen nötig ist, aufgeschlossen; außerdem wird die Säure allmählich in kleinen Anteilen eingetragen. Dadurch wird erreicht, daß weniger Verunreinigungen mit in Lösung gehen. Nach Trennung von der Kieselsäure wird eine Trennung von Eisen durch geeignete fraktionierte Krystallisation oder durch Elektrolyse angestrebt. Aus der eisenfreien Lösung wird die Tonerde durch ungelöschten Kalk ausgefällt, wobei die Löschungswärme des Kalkes zur Erzielung der nötigen Temperatur ausreicht; man kann aber auch mit der berechneten Menge KOH ausfällen, wenn auf die Gewinnung von reinem KCl Wert gelegt wird. Nach dem Verfahren von BLANC soll es möglich sein, aus 1 *t* aufbereiteten Leucits 575 *kg* Aluminiumchlorid, 283 *kg* Kaliumchlorid und 140 *kg* wasserfreie Kieselsäure zu gewinnen. Auf den Werken der ELETTROCHIMICA POMILIO bei Neapel sollen Versuche in großem technischen Maßstabe durchgeführt worden sein[1].

[1] Nach „Chemicals" (Technical Number, 1927, 11. April, S. 21. New York) ist nach Übereinkunft zwischen der „SOCIETA ITALIANA POTASSA" und der „SOCIETA ITALIANA DI ELETTROCHIMICA" ein Werk in Bussi errichtet worden, welches 400 *t* Leucit monatlich verarbeiten kann. Dort wird die Hauptmenge des gewonnenen Kaliumchlorids in Chlorat übergeführt. Außerdem soll mit Hilfe französischen Kapitals ein Werk bei Neapel gebaut werden, welches jährlich 150 000 *t* Leucit verarbeiten kann. — Ein älteres Werk in Cengio, welches zusammen mit der „SOCIETA ITALIANA PRODOTTI EXPLODENTI" errichtet wurde, soll für die Herstellung von Alaun durch Aufschluß des Leucits durch Schwefelsäure umgebaut werden. — Auch in England und Frankreich soll je ein Werk für das BLANC-Verfahren errichtet werden.

Im Zusammenhang damit sei angeführt, daß, wie F. JOURDAN gezeigt hat, sich Leucit (1 Tl.) durch Behandeln mit 1,3—1,4 Tl. gelöschtem Kalk und 4 Tl. Wasser während 6^h unter Druck bei 8 *Atm.* in Ätzkali verwandeln läßt; jedoch bekommt man nur eine Lauge, die 50—60 *g* KOH in 1 *l* enthält. Das Verfahren wird schon viele Jahre in einer französischen Fabrik ausgeführt, die auf diese Weise Pottasche herstellt. In der gleichen Arbeit hat F. JOURDAN (*Chim. et Ind.* **1926**, 902) weiterhin gezeigt, daß man aus Leucit durch mehrtägiges Erhitzen mit Eisenoxyd und Calciumcarbonat auf 600—700° bzw. durch kurzes Erhitzen im elektrischen Ofen Kaliumaluminat erhält, das mit CO_2 in bekannter Weise in Tonerde verwandelt werden kann. Aus 1 *t* Leucit wurden 240 *kg* K_2CO_3 und 170 *kg* Al_2O_3 erhalten. Bei sehr billigen Stromkosten dürfte dieses Verfahren Interesse beanspruchen.

Der Aufschluß von Leucit mit Salpetersäure vollzieht sich nach BLANC nach folgender Reaktion:

$$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4\,SiO_2 + 8\,HNO_3 + 11\,H_2O = Al_2(NO_3)_6 \cdot 15\,H_2O + 2\,KNO_3 + 4\,SiO_2.$$

Allerdings läßt sich das Aluminiumnitrat vom Kaliumnitrat nicht einfach durch fraktionierte Krystallisation trennen, da sich ein Doppelsalz von der Zusammensetzung $KNO_3 \cdot Al(NO_3)_3 \cdot 9\,H_2O$ bildet. Es ergeben sich hier aber andere Trennungsmethoden. So wird vorgeschlagen (*E. P.* 230 045), das aus dem Leucit durch Behandlung mit Salpetersäure gewonnene Salzgemisch mit *konz.* Salpetersäure zu behandeln, wodurch das Kaliumnitrat in Lösung geht, während das Aluminiumnitrat als fast vollständig unlöslich zurückbleibt. 2 Patente der NORSK HYDRO ELEKTRISK KVAELSTOF A. S. (*A. P.* 1 531 336 und 1 551 824) schlagen vor, die Aufschlußlösung auf geeignete Konzentration einzudampfen und diese durch Pottasche zu neutralisieren oder die überschüssige Säure durch Erhitzen auf 127° auszutreiben oder mit basischem Aluminiumnitrat abzustumpfen. Bei Abkühlung krystallisieren dann die obenerwähnten Mischkrystalle aus, während fast alles Eisen in Lösung bleibt. Eine weitere Reinigung kann durch Umkrystallisation erfolgen. Zur Herstellung eines künstlichen Düngers behandelt man nach dem zweiten Patent leicht zersetzliche Leucitgesteine mit Salpetersäure von solcher Konzentration und in solcher Menge, daß eine feste Masse entsteht, die dann an der Luft oder durch Erhitzen oder durch Behandlung mit Ammoniakgas getrocknet werden kann. Eventuell kann eine Reinigung durch Erhitzen auf 300° erfolgen, wodurch Aluminium- und Eisennitrat zersetzt werden, während das unzersetzte Kaliumnitrat herausgewaschen werden kann. Nach einem weiteren *A. P.* 1 507 993 vermischt man die erhaltenen Krystalle vorteilhaft mit Tonerde in solcher Menge, daß kein Schmelzen mehr erfolgt, und erhitzt das Ganze in Ammoniakatmosphäre auf 130°. Dadurch wird $Al(OH)_3$ und NH_4NO_3 gewonnen, welch letzteres herausgewaschen werden kann.

An dieser Stelle sei der Vollständigkeit halber noch das interessante Verfahren zur Nutzbarmachung des Leucits erwähnt, das von MESSERSCHMITT ausgearbeitet wurde (*Ztschr. angew. Chem.* **1926**, 1594). Dieses Verfahren ist eigentlich kein saures Verfahren, da zum Aufschluß Natriumnitrat angewendet wird. Es beruht nicht darauf, daß sich, wie etwa beim Aufschluß von Ton mit Ammonsulfat durch Zersetzung intermediär freie Säure bildet, die dann die Tonerde aus dem Rohstoff herauslöst, sondern auf der schon länger bekannten Tatsache, daß bei richtigen äußeren Bedingungen ein Austausch der Basen des Rohstoffes mit den Zuschlägen eintreten kann. Nach MESSERSCHMITT vollzieht sich bei Behandlung von Leucit mit Natronsalpeter und Wasser im Autoklaven bei 20 *Atm.* Druck und einer Temperatur von 200° folgende Reaktion:

$$KAlSi_2O_6 + NaNO_3 + H_2O = NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O + KNO_3.$$

Der Umsatz erfolgt, da es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, nicht vollständig im Sinne der Gleichung von links nach rechts. Die Umwandlung in $NaAlSi_2O_6$ (Analcim) verläuft quantitativ, wenn die festgestellte Gleichgewichtskonzentration von KNO_3 zu $NaNO_3$ nicht überschritten wird. Aus der erhaltenen Lösung krystallisiert reines Kaliumnitrat zu 90—95% aus, während die Mutterlauge nach Anreicherung mit Natronsalpeter wieder in den Betrieb zurückgeht. Bei richtig durchgeführter Wärmewirtschaft soll der Wärmeverbrauch so klein sein, daß er einen Hauptfaktor für die Rentabilität des Verfahrens nicht darstellt. Die Trennung des Analcimschlammes von der Lösung vollzieht sich nach MESSERSCHMITT glatt über Zellenfilter. Die Stickstoffverluste sollen nur 1—2% betragen. Außer Kalisalpeter gewinnt man in dem Analcim einen Rohstoff für die Flaschenfabrikation, wenn man ihn nicht zur Tonerdedarstellung verwerten will. Man kann aus ihm Natronalaun gewinnen, wenn man ihn mit Schwefelsäure aufschließt, oder

Natriumaluminat, wenn man ihn mit Kalkstein im Drehrohrofen behandelt. Das dabei entstehende Calciumsilicat soll gut als Bodenverbesserungsmittel Verwendung finden können (*Ztschr. angew. Chem.* **1926**, 1596). Zur Ausnutzung der MESSERSCHMITTschen Patente ist in Rom die „VULCANEA SOCIETA ANONIMA PER L'UTILIZZAZIONE DELLE ROCCE VULCANICHE" vor längeren Jahren gegründet worden, die aber noch nicht in Betrieb ist. Auch soll in Civita Castellana ein Werk, welches Leucit nach MESSERSCHMIDT verarbeiten sollte, für die Gewinnung von Nitraten eingerichtet werden (s. S. 292).

d) Aufschluß mit Salpetersäure. Zum Schluß seien hier noch einige Verfahren erwähnt, die von norwegischen Gesellschaften genommen sind, um den in Norwegen reichlich vorkommenden Labradorstein mit Salpetersäure, die in Norwegen infolge der großen Wasserkraftanlagen preiswert hergestellt werden kann, aufzuschließen. Es sind zu nennen die Patente der „NORSKE AKTIESELSKAB FOR ELEKTROCHEMISK INDUSTRI, NORSK-INDUSTRI-HYPOTEKBANK" (*D. R. P.* 339211, 339819, 346763 und 365348), der „AKTIESELSKABET LABRADOR" (*D. R. P.* 399804) und das von GOLDSCHMIDT (*D. R. P.* 339983). Besonderen technischen Wert dürften diese Verfahren nicht besitzen, da bei der thermischen Zersetzung des Aluminiumnitrates zu große Salpetersäureverluste entstehen.

D. R. P. 339211 schlägt vor, tonerdehaltige Substanzen wie Bauxit, Ton u. s. w. nach Calcination bei schwacher Rotglut mit verdünnter Salpetersäure zu behandeln. Wird in schwach reduzierender Atmosphäre gearbeitet, so daß alles Eisen in der Form Fe_3O_4 vorliegt, so soll fast kein Eisen in Lösung gehen. Statt Salpetersäure können auch nitrose Gase zusammen mit Wasserdampf benutzt werden. Aus der Lauge wird dann das Aluminiumhydroxyd durch Ammoniak gefällt und das Ammoniumnitrat aus der Lösung gewonnen. Nach dem *D. R. P.* 339819 kann man plagioklasreiche Gesteine (Labradore mit 25–36% Al_2O_3) bei 300–600° mit nitrosen Gasen und Wasserdampf aufschließen; dadurch bilden sich Kalium- und Natriumnitrate, die herausgelaugt werden, während $Al(OH)_3$ zusammen mit $Fe(OH)_3$ und SiO_2 zurückbleibt. Bei Behandlung dieses Rückstandes mit verdünnten Säuren sollen das Eisen und die Kieselsäure zurückbleiben, so daß nur Aluminium in Lösung geht. Im *D. R. P.* 346763 wird ein Verfahren zur Herstellung von basischem Aluminiumnitrat unter gleichzeitiger Befreiung von Eisen geschützt. Wird die Aluminiumnitratlösung eingedampft, so wird schließlich unter Entwicklung von Salpetersäuredämpfen der *Kp* der Lösung bei ungefähr 145–150° erreicht. Diese Abspaltung der Salpetersäure durch einfaches Eindampfen kann noch befördert werden, wenn man Wasser oder Wasserdampf in irgend einer Form dazuleitet, so daß der *Kp* der Nitratlösung längere Zeit auf 145° festgehalten werden kann. Man kann so 60–70% der gebundenen Salpetersäure abspalten, ohne daß die Masse erstarrt, besonders wenn man noch Calcium- oder Natriumnitrat in genügender Menge zusetzt. Ist eine bestimmte Basizität erreicht, so wird die Hauptmenge der Tonerde als wasserarmes, krystallinisches, basisches Nitrat ausgefällt, während gleichzeitig das meiste Eisen in der geringen Mutterlauge zurückbleibt. Dieses basische Nitrat soll, ohne zu schmelzen, weiter in Tonerde und Stickoxyde aufspaltbar sein. Mann kann zur Erreichung des nötigen Basizitätsgrades auch so vorgehen, daß man die Säuren durch Basen abstumpft.

Das *D. R. P.* 365348 behandelt den Aufschluß von Labrador mit Salpetersäure. Nach *D. R. P.* 399804 kann die Fällung des Eisens aus Aluminiumnitratlösungen vorteilhaft dadurch geschehen, daß man die durch Hydrolyse abgespaltene Säure durch Basen neutralisiert und nun nicht, wie sonst bereits ausgeführt, irgend ein Eisenoxyd zum leichteren Niederreißen der Fällung zusetzt, sondern besonders aktiviertes Fe_2O_3, das durch Behandlung des Oxydes mit verdünnten Säuren oder, da es bei dieser Aktivierung nur auf die Wasserstoffionenkonzentrationen ankommt, mit dünnen Aluminiumsalzlösungen entstehen soll. Das letzte Patent endlich schützt ein in sich geschlossenes Verfahren zur Darstellung von Tonerde (*D. R. P.* 339983). Auch hier ist Plagioklasgestein das Ausgangsmaterial, weil dieses das Eisen in schwerlöslicher Form (als Hypersthen, Epidot u. s. w.) enthält. Der calcinierte Rohstoff wird mit verdünnter Salpetersäure aufgeschlossen. Die Lösung enthält außer Aluminiumnitrat noch die Nitrate von Eisen, Calcium, Kalium und Natrium. Das Eisen kann man vom Aluminium trennen, indem man erstens die leichtere Zersetzbarkeit des Ferrinitrats beim Erhitzen ausnutzt — bei 150° entstehen in kurzer Zeit stark basische unlösliche Eisenverbindungen —, oder zweitens indem man die durch Zersetzung der Nitrate gewonnenen Oxyde mit verdünnter Säure extrahiert; dadurch geht fast nur Eisen in Lösung. Die Trennung von den Erdalkalien und Alkalien ist dadurch möglich, daß bei 300° noch keine Zersetzung ihrer Nitrate eintritt, während das Aluminiumnitrat schon bei dieser Temperatur in Oxyd übergeführt wird. Man kann die unzersetzten Nitrate also einfach aus dem Oxyd herauswaschen. Durch die Zersetzung des Aluminiumnitrats gewinnt man gleichzeitig den größten Teil der Säure zurück, die zu neuem Aufschluß verwendet werden kann.

Von den besprochenen Verfahren haben nur wenige größere Bedeutung, nämlich die Verfahren von HAGLUND, PEDERSEN, BUCHNER, vielleicht auch der salzsaure Aufschluß der *I. G.*, ferner die Leucitverarbeitungen von BLANC und von MESSERSCHMITT und vielleicht schließlich der salpetersaure Aufschluß von

Labradorstein in Norwegen. Allerdings ist keines dieser Verfahren so weit gefördert, daß es etwa das BAYER-Verfahren verdrängen könnte; doch es wird sehr eifrig auf diesem Gebiete gearbeitet.

11. ***Aluminiumoxydhydrat,*** $Al_2O_3 \cdot 3\,H_2O$. Das Aluminiumoxydhydrat ist sehr wichtig als Zwischenprodukt bei der Gewinnung der Tonerdeverbindungen. Auch das meiste Aluminiumoxyd wird heutzutage aus dem Hydrat durch Calcination gewonnen (s. den Absch. über Aluminiumoxyd), und jenes ist als Ausgangsmaterial für die Aluminiumindustrie von überragender Bedeutung unter den Tonerdeverbindungen.

Das Rohmaterial, das zur Darstellung des Tonerdehydrats dient, ist der Bauxit, der weitverbreitet auf der Erde vorkommt.

Zusammensetzung des Bauxits. Der Bauxit ist im wesentlichen ein Tonerdehydrat, das durch wechselnde Mengen von Eisenoxyd verunreinigt ist. Er steht also seiner Zusammensetzung nach einmal zwischen den Tonerdehydraten Diaspor, $Al_2O_3 \cdot H_2O$, oder Hydrargillit, $Al_2O_3 \cdot 3\,H_2O$, und dem Brauneisenerz $2\,Fe_2O_3 \cdot H_2O$; andererseits aber bildet er auch einen Übergang zwischen Diaspor und Hydrargillit, da sein Wassergehalt in weiten Grenzen schwankt. Die theoretische Zusammensetzung für die drei Verbindungen ist:

	Diaspor ($Al_2O_3 \cdot H_2O$)	Bauxit ($Al_2O_3 \cdot 2\,H_2O$)	Hydrargillit ($Al_2O_3 \cdot 3\,H_2O$)
Al_2O_3	85·01%	73·93%	65·41%
H_2O	14·99	26·07	34·59

Vergleicht man nun die vorliegenden Analysen (HINTZE, Handbuch der Mineralogie, 1940 ff. [1900]) von Diaspor und Hydrargillit mit denen von Bauxiten, so fällt auf, daß Diaspor und Hydrargillit immer etwa denselben Wassergehalt zeigen, nämlich etwa 15%, bzw. 34,5%, während der Wassergehalt des Bauxits zwischen 10% und 37% schwankt.

Dieser verschiedene Wassergehalt erklärt sich nach HARRASSOWITZ (*Metall u. Erz* **1927**, 181 und vor allem „Fortschritte der Geologie und Paläontologie" IV, 14 [1926] „Laterit, Material und Versuch erdgeschichtlicher Auswertung") durch die verschiedene Art der Entstehung. Der eigentliche Bauxit ist ein Tonerdemonohydrat und stellt ein festländisches Sediment dar. Sein Hauptvorkommen liegt auf Kalken und ist uns gut aus den mediterranen Lagerstätten Europas wie Südfrankreich, Ungarn, Dalmatien, Nordspanien, Rumänien, Griechenland und Österreich bekannt. Theoretisch hat dieser Bauxit 15% Wassergehalt; er beträgt aber infolge der Verunreinigungen häufig weniger als 15%. Im Gegensatz dazu ist der Laterit ein Tonerdetrihydrat, das aber handelsüblich auch als Bauxit bezeichnet wird. Er ist ein Verwitterungsprodukt von Silicatgesteinen. Der theoretische Wassergehalt von 35% wird infolge von Verunreinigungen meistens nicht erreicht; er bewegt sich vielmehr in der Höhe von rund 25%, z. B. in Arkansas, Vorderindien, Surinam, Guyana und an der Goldküste. Sein Hauptvorkommen liegt auf krystallinen Gesteinen: im Vogelsberg und in Vorderindien auf Basalt, in Arkansas auf Syenit. Sehr wesentlich ist, daß Laterit im Gegensatz zum Bauxit im engeren Sinne fast vollständig durch Salzsäure und durch Schwefelsäure vollständig zersetzbar ist. Eine Mischprobe von Lich im hessischen Vogelsberg zeigte als Schwefelsäurerückstand nur 0·64%. Bemerkenswert ist außerdem, daß Laterit in älteren Formationen in Bauxit übergehen kann, so daß dann das Hauptkennzeichen des Laterits, nämlich der hohe Wassergehalt von rund 25%, nicht mehr vorhanden ist.

Weltproduktion von Bauxit.

	1916	1917	1918	1919	1920	1921	1922	1923	1924	1925	1926
England	11 257	18 415	15 220	13 085	38 349	29 073	10 951	112 605	185 641	etwa 230 000	–
davon:											
Brit.-Guyana	–	2 070	4 226	2 008	22 438	20 010	–	101 952	156 800	177 808	–
Indien . . .	762	1 385	1 211	1 709	3 994	6 758	4 998	6 653	23 600	50 000	–
Frankreich .	110 000	120 883	120 000	163 400	186 700	84 942	139 176	314 330	335 582	406 535	etwa 430 000
Deutschland	–	10 813	14 353	9 393	13 420	10 122	15 150	6 664	3 085	–	–
Norwegen .	6 000	7 600	6 814	3 120	4 000	8 000	6 000	13 319	–	–	–
Italien . . .	8 887	7 789	7 800	2 927	13 139	49 120	65 600	98 055	140 790	195 000	etwa 105 000
Schweiz . .	15 000	15 000	15 000	15 000	12 000	10 000	12 000	15 000	–	–	–
Jugoslawien .	–	–	–	–	27 860	10 021	31 290	32 631	18 485	79 032	180 000
Rumänien .	–	–	–	–	–	–	12 000	12 000	–	–	–
Ungarn . .	–	128 651	–	–	–	–	–	500	192	–	–
Österreich .	–	–	–	–	362	2 638	4 095	2 734	–	–	–
Spanien . .	–	–	460	1 779	540	184	–	–	–	–	–
Ver. Staaten von Amerika	431 923	577 817	615 443	382 610	529 675	141 790	314 587	531 079	353 148	321 620	etwa 350 000
Holl. Guyana	–	–	–	–	–	–	18 805	15 839	63 097	86 277	–

In der Technik werden beide Arten wie auch ihre Übergänge als Bauxit bezeichnet. Da der weitaus größte Teil alles Aluminiums wie auch der Aluminiumsalze durch Verarbeitung von Bauxit gewonnen wird, so hat dieser eine außerordentliche Bedeutung erlangt. Zwar ist es in Deutschland möglich, im Notfall Tonerde aus Aluminiumsilicaten herzustellen; doch sind alle bekanntgewordenen Verfahren teurer als das alkalische Verfahren zur Verarbeitung von Bauxit. Man hat daher auf der ganzen Erde nach Bauxitvorkommen mit höchstens 3–5% Kieselsäure geschürft und viele Lager neu erschlossen.

Der Bauxit erhielt seinen Namen nach dem ersten Vorkommen, das von BERTHIER (1821) beschrieben wurde, in der Nähe des Ortes LES BEAUX (Bouches du Rhône) in Südfrankreich. Der Bauxit tritt dort in den Schichten zwischen Jura und Kreide auf und bildet gelbliche bis braune Ablagerungen von erdiger oder auch kompakter Beschaffenheit. Die Lager haben oft eine Mächtigkeit von 8 *m*, bisweilen sogar von 30 – 40 *m* (DEBAR). Die französischen Lagerstätten sind noch heute die bekanntesten. Sie weisen seit 1925 wieder die größte Förderzahl auf, nachdem die Vereinigten Staaten von Amerika für eine Reihe von Jahren die Führung in der Produktion gehabt hatten. Die Tabelle S. 294 gibt eine Vorstellung von der Weltproduktion an Bauxit seit 1916 (*Chem.-Ztg.* **1926**, 657; „Bauxite and Aluminium“ 1925 v. RUMBOLD, London; „Bauxite and Aluminium in 1925“, 1926 v. HILL, Washington, *Chemische Ind.* **1927**, 451).

Im folgenden werden die wichtigeren Vorkommen, nach Ländern getrennt, kurz besprochen.

Deutschland. Bei Offenbach am Main; am Vogelsberg (CHELIUS, *Ztschr. prakt. Geol.* **1904**, 361); an verschiedenen Stellen im Rheinland und Westfalen (KAISER, *Ztschr. d. Geolog.-Ges.* **1904**. 56). Einige technische Bedeutung hat nur das Vorkommen am Vogelsberg zwischen Ebsdorfer Grund und Horlofftal (HÜFFNER, *Chem.-Ztg.* **1920**, 785). Der Bauxit findet sich dort in Form von Knollen, in fettem roten Ton eingelagert, als Zersetzungsprodukt von miozänen Basaltlagern und -tuffen des Vogelberges. Chemisch gesprochen, stellt sich die Bauxitisierung dar als eine völlige Fortführung der ursprünglich vorhanden gewesenen Alkalien und Erdalkalien und als eine Hydratisierung der Aluminium- und Eisenverbindungen. Auch die Kieselsäure hat sehr abgenommen, während sich Titan und Phosphorsäure etwas angereichert haben. Die Gewinnung aus den 1–8 *m* mächtigen Lagern (bisweilen 12 *m*) erfolgt meist im Tagebau. Die deutsche Bauxitfrage kann als eine Aufbereitungsfrage bezeichnet werden. Zur Trennung des Tones vom Bauxit ist von den Abbaubetrieben eine gemeinsame Wäschereianlage in Münster (Kreis Gießen) gebaut worden, in der die 15 oberhessischen Betriebe ihre Förderungen aufbereiten. Durch diese Aufbereitung steigt der Tonerdegehalt von 5–30% auf etwa 50—62%. Aus 9 Analysen von gewaschenen Bauxitknollen ergeben sich folgende Prozentgehalte (HÜFFNER, s. auch RINNE, Gesteinskunde. 5. Aufl. **1920**, 258):

Al_2O_3	49·0 – 60·9%
Fe_2O_3	3·1 – 19·1%
SiO_2	0·9 – 5·5%
TiO_2	0·3 – 3·3%
Glühverlust	25·1 – 31·7%

Diese Vorkommen genügen umso weniger für den Bedarf der deutschen Aluminiumindustrie, als ihr durchschnittlicher Tonerdegehalt hinter dem der französischen, dalmatinischen und ungarischen zurücksteht. Deutschland deckt daher seinen Hauptbedarf aus Frankreich, Italien, in kleiner Menge auch aus Spanien und Dänemark, neuerdings vor allem aus Ungarn und Dalmatien. Der hessische Bergbau ist seit 1923 eingestellt.

Deutschland führte ein in *t* (*Chem.-Ztg.* **1926**, 657):

	1913	1921	1922	1923	1924	1925	Jan.—März 1926
Gesamteinfuhr	38 452	40 199	166 664	179 087	118 434	282 158	39 879
davon aus:							
Frankreich	36 490	–	91 629	79 231	52 961	135 544	21 638
Italien (Istrien)	–	–	45 855	81 989	56 570	141 162	17 772
Spanien	–	–	7 558	3 459	5 711	–	–
Dänemark	1 891	–	2 721	2 467	2 996	3 002	469

1926 ist der Import aus Italien zurückgegangen; dafür ist die Einfuhr aus Ungarn sehr gestiegen. Denn die VEREINIGTEN ALUMINIUMWERKE A. G., LAUTAWERK und die OTAVI, MINEN- UND EISENBAHNGESELLSCHAFT A. G. sind an der BAUXITTRUST A. G., die zur Ausbeutung der 1925 neu entdeckten ungarischen Bauxitlager gegründet wurde, finanziell stark beteiligt (*Chemische Ind.* **1927**, 196). Bereits vor dem Kriege (1914—1918) hatte Ungarn in der jetzt rumänischen Biharer Gegend ansehnliche Bauxitvorkommen, deren Produktion hauptsächlich nach Deutschland ging. 1926 ist fast die gesamte Förderung der neu erschlossenen Lager nach Deutschland eingeführt worden; der Lieferungsvertrag für 1927 sieht eine Einfuhr von 150 000 *t* Rohbauxit für Deutschland vor (Met. Wirtsch. **1927**, 349). Auch die Einfuhr aus Jugoslawien (Dalmatien) hat 1926 beträchtlich zugenommen.

Frankreich. 1913 war Frankreich in Europa fast der einzige Bauxitproduzent. Seit 1925 besitzt es wieder die größte Produktion der Welt. Doch wird nur ein Teil der Förderung in der eigenen Industrie verbraucht, mehr als die Hälfte wird ausgeführt. Es wurden gefördert in *t*:

	Gesamtförderung	Inlandsverbrauch	Ausfuhr
1913	309 000	142 000	167 000
1924	380 000	200 000	202 494
1925	400 000	185 000	215 000

1924 verteilte sich die Ausfuhr auf folgende Länder: Niederlande 61 108 *t*, Irland 42 527 *t*, Deutschland 39 307 *t*, Großbritannien 34 413 *t*, Vereinigte Staaten von Amerika 15 531 *t*, außerdem Schweiz, Norwegen und Belgien (*Chem.-Ztg.* **1926**, 657).

Die mächtigen französischen Lager liegen in den Departements L'Arrièges, Bouches du Rhône, L'Hérault, Var und Puy de Dôme. Infolge des stets steigenden Bedarfs werden die Gruben sehr schnell abgebaut. Ende 1926 ist daher in Frankreich ein Gesetzentwurf von der Regierung eingebracht worden, der eine Kontrolle des Staates über Abbau und Besitzwechsel der Lager herbeiführen soll, damit der wertvolle Rohstoff ev. für die eigene Aluminiumindustrie zurückgehalten werden kann.

Italien. Vor etwa 25 Jahren wurden die ersten Bauxitlager in den Abruzzen (Prov. Lecce) entdeckt. Während des Krieges 1914—1918 wurden noch einige Vorkommen im Appenin gefunden, doch sind diese angesichts der bedeutenden Lager in Istrien, das nach Kriegsende an Italien fiel, ohne größere Bedeutung, wie aus folgender Tabelle über die italienische Bauxitförderung hervorgeht (*Aluminium* **1926**, Nr. 14, S. 2).

Bauxitgewinnung in *t*:

	Abruzzen	Campanien	Istrien	Insgesamt
1923	3 805	2 873	98 317	104 995
1924	14 200	1 000	125 500	140 700
1925	—	—	mehr als 150 000	195 000

1926 ging nach zuverlässigen Schätzungen die Produktion in Istrien auf etwa die Hälfte zurück, da Deutschland infolge der Beteiligung an ungarischen Lagern beträchtlich weniger aus Istrien einführte. Auch streben die Italiener darnach, die eigene Aluminiumindustrie zu vergrößern; daher war schon 1926 die Bauxitausfuhr kontingentiert (Näheres, s. Hill, Bauxite and Aluminium. London 1925).

Ungarn. Im Herbst 1925 wurden teils anstehend, teils in geringer Tiefe bei den Verteswaldungen gewaltige Lager aufgefunden, deren Ausbeutung unter starker deutscher Beteiligung betrieben wird. Fast die gesamte Produktion von 1926 ging nach Deutschland.

Rumänien hat im Bihargebirge sehr bedeutende Bauxitlagerstätten, von denen während des Krieges sehr große Mengen nach Deutschland gingen. Der trostlose Zustand der rumänischen Bahnen verhindert die weitere Ausfuhr. Das Erz ist teilweise sehr kieselsäurearm.

Jugoslawien. In Jugoslawien gibt es in den meisten Gebirgen Bauxit, der aber entweder infolge seiner ungünstigen chemischen Zusammensetzung oder wegen der Unzugänglichkeit seiner Lager nicht überall ausgebeutet wird. Ende 1925 wurden in Dalmatien, zwischen Bar und Ulzin, bedeutende Lager entdeckt, deren Mächtigkeit 20—30 Million. *t* betragen soll. Die Entfernung zum nächsten Hafen in der Bucht von Mrkovac beträgt 9 *km*. An der Ausbeutung ist französisches und deutsches Kapital beteiligt. Auch in der Herzegowina, in Montenegro und in Kroatien sind bedeutende Vorkommen, die aber bisher nicht rationell ausgebeutet werden. Nach der „Revue Economique de Belgrad" wurden 1926 130 000 *t* Bauxit ausgeführt, von denen der größte Teil nach Deutschland und den Vereinigten Staaten ging (*Chem.-Ztg.* **1926**, 657 und **1927**, 195).

England. Großbritannien hat eine bedeutende Aluminiumindustrie, die ihr Rohmaterial hauptsächlich aus Frankreich bezieht; aber auch in Irland sind einige Gruben vorhanden, die früher ausgebeutet wurden (*Ztschr. prakt. Geol.* **1898**, 181 und Bauxite and Aluminium 1925, London). Aber vor allem in außereuropäischen Gebieten besitzt England sehr reiche Bauxitlager, besonders in Indien, Britisch-Guyana und an der Goldküste. Hauptsächlich Indien zählt zu den bedeutendsten Vorkommen der Welt, deren Größe auf 22,5 Million. *t* geschätzt wird. Bisher hat Indien aber nur 4000—7000 *t* ausgeführt, so daß noch eine große Entwicklung bevorsteht. Die mächtigen Vorkommen in Britisch-Guyana werden durch eine Tochtergesellschaft, der „Northern Aluminium-Company of Amerika" abgebaut; fast die gesamte Jahresproduktion in Höhe von 200 000 *t* ging nach Nordamerika bzw. Canada. Die Lager an der Goldküste werden infolge der großen Transportkosten bisher noch nicht ausgebeutet, obgleich hier nach zuverlässigen Schätzungen etwa 37 Million. *t* Bauxit verfügbar sein sollen. Interessant ist, daß diese Erze in einigen Fällen Gold und Silber enthalten, so daß die Rückstände, nachdem die Tonerde etwa nach dem Bayer-Verfahren herausgelöst ist, auf diese Edelmetalle verarbeitet werden können.

Auch auf den Seychelles, in Rhodesia, Sierra Leone, Uganda, im Gebiete am Tanganyika sowie in Canada und Australien sind zum Teil reiche Bauxitlager gefunden.

Rußland. Schon während des Krieges wurde energisch auf Bauxit geschürft. Von allen Fundstätten in den Gouvernements Perm, Podolien, Nowgorod, im Ural und im Kaukasus erwiesen sich die Lager am Nord- und Südrande des zentralrussischen Urmeerbeckens als die günstigsten, u. zw. überwiegen im Norden die Bauxite, während im Süden eine Zusammenlagerung mit Kohle festgestellt wurde. An einigen Stellen treten die Bauxite zutage, ihre Mächtigkeit schwankt zwischen 2 und 16 *m*. Besonders die Lager im Gebiet von Tichwinsk sind untersucht. Eine amerikanische Gesellschaft scheint auch im Bezirk Soindjiask 1926 fündig geworden zu sein; doch hat sie bisher keine Konzessionen erhalten, da die Sowjetunion den Abbau anscheinend selbst betreiben will. Ob der Weltmarkt mit Bauxit aus Rußland in Zukunft rechnen kann, erscheint daher ungewiß (*Chem.-Ztg.* **1926**, 658 und *Aluminium* **1927**, Nr. 6, S. 9).

Vereinigte Staaten von Amerika. Die Vereinigten Staaten sind der größte Aluminiumproduzent der Welt. Die Erzeugung war 1926 einschließlich der von Amerika kontrollierten Werke größer als die des gesamten europäischen Aluminiumtrustes. Daher besteht ein außerordentlicher Bedarf an Bauxit, der von den nordamerikanischen Vorkommen, da die Lager in Arkansas, Alabama und Georgia sich zu erschöpfen beginnen, nicht entfernt gedeckt werden kann (Met. Wirtsch. **1927**, 349). Da besonders in Amerika auch viel Bauxit verbraucht wird zur Herstellung feuerfester Materialien, für Zemente mit hohem Tonerdegehalt, wie auch für Aluminiumsalze, so können auch die neu entdeckten Lager in Tennessee und Nordcarolina den Bedarf nicht decken. Produziert wurden 1925: 316 540 *long t* im Werte von 1 988 250 $; 1926 392 250 *long t* im Werte von 2 415 200 $.

Die Einfuhr stammt hauptsächlich aus Britisch- und Holländisch-Guyana, Frankreich und neuerdings aus Dalmatien und Istrien. 1924 kam der Import aus folgenden Ländern: Britisch-Guyana 136 142 *t*, Holländisch-Guyana 47 844 *t*, Frankreich 10 799 *t*, Jugoslawien (Dalmatien) 3850 *t*, Italien (Istrien) 1430 *t*. 1926 wurden 281 644 *long t* im Werte von 1 187 497 *$* eingeführt.
Verbraucht wurden in *long t*:

Jahr	Chemische Industrie	Schleifmittelindustrie
1924	54 870	66 920
1925	67 420	73 950
1926	77 960	72 440

Um einer Verknappung der Rohstoffe zu entgehen, müssen auch minderwertige Vorkommen, vor allem solche mit größerem Kieselsäuregehalt, nutzbar gemacht werden. Eine Möglichkeit bietet die Einführung neuer Verfahren zur Herstellung reiner Tonerde, wie etwa das HAGLUND-Verfahren (s. unter Aluminiumoxyd). Doch wird bislang, soweit bekannt ist, nur nach einem der bekannten alkalischen Verfahren gearbeitet.

Holländisch-Guyana. Hier wurden große und mächtige Lager entdeckt, die erst am Anfang ihrer Ausbeutung stehen; doch wurden 1925 bereits 100 000 *t* ausgeführt. Dieser Bauxit hatte folgende Zusammensetzung: Al_2O_3 48,5–63,3%, Fe_2O_3 10,5–21,6%, SiO_2 3,1–14,5%.

Außer den erwähnten Vorkommen befinden sich noch Bauxitlager in Griechenland, Rumänien, Spanien, Französisch-Guinea, Französisch-Togo, Madagaskar, Mozambique, Brasilien und Venezuela.

Wie aus dieser Zusammenstellung (vgl. auch W. MEHNERT, *Chem.-Ztg.* **1926**, 657) hervorgeht, kommen Bauxite weitverbreitet auf der Erde vor. Doch sind alle Lager nicht mächtig genug, daß sie den voraussichtlich rasch weiterwachsenden Bedarf auf die Dauer befriedigen könnten. Es ist daher überall eine nervöse, unruhige Schürfarbeit im Gange. Es ist möglich, daß darum Verfahren zur Verarbeitung minderwertiger Aluminiumvorkommen an Bedeutung gewinnen, besonders da einige Länder ohne genügende eigene Lager mit großer Aluminiumindustrie (wie Deutschland) in sehr ungünstige Produktionsverhältnisse versetzt werden können, wenn Kontingentierung oder Monopolisierung der Bauxitgruben durch die Besitzerstaaten weiter zunehmen sollten.

Die Bauxite schwanken in ihrem Al_2O_3- und Fe_2O_3-Gehalt in den weitesten Grenzen. HINTZE verzeichnet unter den analysierten Bauxiten einen mit 58% Fe_2O_3 und nur 12,4% Al_2O_3, einen anderen dagegen mit 76,90% Al_2O_3 und nur 0,1% Fe_2O_3. Diese Extreme sind durch eine kontinuierliche Reihe von Übergängen verbunden. Außer Tonerde, Eisenoxyd und Wasser treten im Bauxit noch SiO_2, CaO, MgO, und TiO_2 (letzteres ziemlich regelmäßig in beträchtlicher Menge) auf. Dagegen finden sich V_2O_5, Cr_2O_3, MnO, K_2O, Na_2O, P_2O_5 und SO_3 häufig, aber meist in ganz geringen Mengen. Auch ein fast immer vorhandener Gehalt an organischen Stoffen ist zu erwähnen. Von entscheidender Bedeutung für den technischen Wert des Bauxits ist aber nur das Mengenverhältnis von Tonerde, Eisenoxyd und Kieselsäure zueinander. Die Analysen einiger typischer und in der Technik entweder früher oder noch jetzt verwendeter Bauxite seien hier zusammengestellt.

Zusammenstellung einiger Bauxitanalysen.

	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2+TiO_2	H_2O
Deutsche Bauxite:				
Firnewald	50,9	10,6	7,7	27,8
Garbenteich	53,1	15,7	4,3	28,6
Rumänische Bauxite:				
Biharhegység (Bihar-Gebirge)	58,1	19,2	9,8	11,8
Királyerdö (Königswald)	60,8	25,8	2,8	11,3
Dalmatinische Bauxite:				
Mosée	59,3	24,4	0,9	15,9
Ilvar	29,1	16,2	30,5	17,1
Französische Bauxite:				
Villevayrac (Hérault)	75,70	1,9	8,3	13,5
Arles (weißer Bauxit)	59,0	8,0	16,6	16,3
	73,0	1,5	16,5	9,0
Zwischen Marseille und Nizza	72,62	22,86	4,52	(geglüht)
Amerikanische Bauxite:				
Alabama	56–60	3	9–10	25–30
Arkansas	55,6	6,1	10,1	29,0
Georgia	57,3–64,9	1,0–0,3	7,7–12,5	29,1–33,5
Erz Nr. 1	über 60	unter 2	unter 5	–
Indische Bauxite	58,8	9,4	8,1	23,8
	60,6	0,9	25,5	11,0
	67,6	4,3	1,4	26,3

Die Gewinnung des Bauxits erfolgt in der Regel im Tagbau. So wird in Arkansas der Bauxit, der in Adern im Gestein an die Oberfläche tritt, mit Picke und Schaufel gewonnen. In Hessen (Vogelsgebirge) sammelten nach der Ernte die Kinder auf den Feldern die zerstreut umherliegenden rotbraunen Bauxitknollen in Körben.

Die Verwendung des Bauxites ist recht vielseitig, u. zw. in der Hauptsache zur Herstellung reiner Tonerde, dem Ausgangsmaterial für Aluminium. Nicht

unbedeutende Mengen werden neuerdings ferner auf Tonerdezement (ciment fondu), s. Mörtel, verarbeitet. Ferner ist seine Verwendung in der Industrie der feuerfesten Steine (s. Tonwaren), in der Schleifmittelindustrie (s. Korund, künstlicher) zu erwähnen, sowie zur Reinigung von Erdöl.

Verarbeitung des Bauxits auf Tonerdehydrat.

Hierfür kommen 2 prinzipiell verschiedene Methoden in Betracht, der alkalische Aufschluß und das Verfahren PENIAKOFFS. Die sauren Verfahren wie auch Reduktionsschmelzen (HAGLUND-Verfahren) sind bereits unter Aluminiumoxyd beschrieben worden.

Für die Anwendung der beiden alkalischen Verfahren erfährt der Bauxit die gleiche Vorbehandlung. Der in frischem Zustande feucht aus der Grube kommende oder der nur aus Transportrücksichten durch Rösten von seinem Wassergehalt befreite Bauxit wird grob zerkleinert und darauf geschlämmt, um sandige Verunreinigungen zu entfernen (HAENIG, *Berg-Hütten Jahrb.* **1908**, 340). Manche Bauxite kommen auch so rein zur Fabrik, daß sie ein Schlämmen unnötig erscheinen lassen. Das geschlämmte Material wird scharf getrocknet, aufs feinste gemahlen und gesiebt. Die zur Zerkleinerung des Bauxits verwendeten Apparate sind die auch sonst in der anorganischen Großindustrie gebrauchten. Zum Zerkleinern dienen Steinbrecher, Backenquetschen. Zur Feinzerkleinerung haben sich in neuerer Zeit durchweg Kugelmühlen eingeführt. Ein Katalog des KRUPP-GRUSON-Werkes gibt über die Mahlergebnisse von Patentkugelmühlen an, daß seine Kugelmühle Nr 1 (Durchmesser der Mahltrommel 1050 *mm*, Breite der Mahltrommel 720 *mm*, Kraftbedarf 2–3 *PS*) stündlich 90–130 *kg* Bauxit aufs feinste zerkleinert und absiebt.

Das erste Verfahren zum Aufschließen von Bauxit, das geschildert werden soll, ist das alkalische. Es gründet sich auf die Eigenschaft des Aluminiumoxyds, nicht nur starken Säuren gegenüber als Base zu reagieren, sondern auch mit starken Basen recht beständige Verbindungen zu bilden, in denen es als Säureanhydrid wirkt. Während Aluminium solche Verbindungen, die Aluminate, bildet, fehlt dem Eisen diese Eigenschaft. Eisen bildet zwar auch Ferrite von der Formel $Fe_2O_3 \cdot Na_2O$ (*D. R. P.* 1650); diese zerfallen aber beim Zusammentreffen mit Wasser sofort in Eisenhydroxyd und Ätznatron. Man hat also das Aluminiumoxyd des Bauxits in Aluminat überzuführen, von dem in Wasser unlöslichen Rückstand durch Filtration zu trennen und aus der Aluminatlösung das Tonerdehydrat wieder auszufällen. Es ist klar, daß sich für das alkalische Aufschließverfahren Bauxite, die einen ziemlich hohen Kieselsäuregehalt haben, schlecht eignen; denn beim alkalischen Aufschluß wird ein großer Teil der Kieselsäure in Natrium-aluminium-silicat verwandelt, was Verluste an Tonerde und Alkali bedeutet. Andererseits wird ein ziemlich hoher Eisengehalt ohne schädlichen Einfluß sein. Der in der Tabelle (S. 297) aufgeführte Bauxit aus der Gegend zwischen Marseille und Nizza kann also als für den alkalischen Aufschluß recht brauchbar bezeichnet werden.

Das alkalische Aufschließverfahren hat 2 wesentlich verschiedene technische Lösungen gefunden, das ältere Verfahren der Sodaschmelze und das nasse oder BAYERsche Verfahren.

a) Die Sodaschmelze, auch das pyrogene Verfahren genannt, wurde in den Grundzügen während der Jahre 1858–1863 von LE CHATELIER ausgearbeitet und ihm durch eine große Anzahl französischer und englischer Patente geschützt. MORIN veröffentlichte 1862 die ersten Notizen über die Verarbeitung des Bauxits nach dem Verfahren von LE CHATELIER und galt daher lange Zeit als Begründer der Bauxitindustrie. In Deutschland wurde die Ausbreitung des Verfahrens besonders von den Brüdern LÖWIG gefördert (*D. R. P.* 93, 1650, 19784, 70175), während diese Methode in Frankreich als Verfahren von DEVILLE-PÉCHINEY bekannt ist.

Man geht von einem möglichst wenig Kieselsäure enthaltenden Bauxit, in der Regel also von einem „roten“, stark eisenhaltigen aus. Dieser wird in Brechern, wie oben beschrieben, grob zerkleinert und dann in Drehrohröfen calciniert, wobei im allgemeinen eine Temperatur von 400–500° nicht überschritten wird. Der so mahlfähig erhaltene Bauxit wird dann in Kugelmühlen mit Windsichtung sehr fein gemahlen. Der Transport von einer Station zur andern erfolgt in großen

Fabriken mechanisch, sei es durch Schüttelrinnen, sei es durch Transportbänder, -schnecken oder Elevatoren.

Der gemahlene Bauxit wird darauf nach automatischen Wagen befördert, die selbsttätig bestimmte Gewichtsmengen abwägen und diese dann an Transportbänder abgeben. Ebenso mechanisch wird das Abwägen der Soda und die Mischung mit dem Bauxit durchgeführt. Man wendet so viel Soda an, daß auf 1 *Mol.* Al_2O_3 etwa 1—1,2 *Mol.* Na_2O kommen. Mehr Soda darf nicht verwendet werden, da sonst beim Calcinieren zu viel unzersetztes Carbonat erhalten bliebe, welches aus der beim Lösen entstandenen Aluminatlauge sofort Tonerdehydrat ausfällen würde. Eine geringere Menge Soda, als dem angegebenen Verhältnis entspricht, macht sich dagegen durch eine ungünstigere Ausbeute an Aluminat bemerkbar. Häufig wird außer Soda auch noch ein Zuschlag von Kalk gegeben, um die Kieselsäure des Rohstoffes in unlösliches Calciumsilicat umzuwandeln. Jedoch ist die Gewinnung von Aluminatlaugen, die vollständig kieselsäurefrei sind, wohl trotzdem möglich; doch werden die besonderen Arbeitsmethoden meistens geheimgehalten. Nach den Angaben von H. SPECKETER (*Ztschr. angew. Chem.* **1924**, 450) wurde im LAUTAWERK ungarischer Bauxit nur mit Soda verschmolzen und beim Auslaugen der Schmelze Kalk behufs Abscheidung der Kieselsäure zugefügt.

Die so erhaltene Mischung wird in großen Drehrohröfen, wie sie in der Zementindustrie üblich sind, calciniert. Dabei wird eine Temperatur von 1200 bis 1300° erreicht. Eine besondere Schwierigkeit ist es unter Umständen, eine Entmischung des Calciniergutes im Drehrohrofen zu vermeiden. Während dieses am oberen Ende des Ofens eingeführt wird, treten die Heizgase, z. B. Generatorgas, vom unteren Ende her ein. Die Soda spaltet in der Glühhitze Kohlensäure ab und setzt sich mit der Tonerde, die aus dem Tonerdehydrat entsteht, zu Natriumaluminat um, während der zugesetzte Kalk mit der Kieselsäure unter Bildung von Ca_2SiO_4 reagiert. Die durch das Schmelzen im Drehrohrofen erhaltene Masse kann auch durch Lösen in Wasser und Trennung vom Rotschlamm nach BAYER weiterverarbeitet werden. Jedoch erhält man durch dieses „Ausrühren" nur etwa 60% der Tonerde, während noch 40% in der Aluminatmutterlauge bleiben, die mit Kohlensäure gefällt werden könnten. Allerdings soll die mit Kohlensäure gefällte Tonerde stärker durch Kieselsäure verunreinigt sein als die ausgerührte.

Einen rotierenden Calcinierofen stellt Abb. 101 dar. Eine schmiedeeiserne, innen mit feuerfesten Steinen ausgekleidete Trommel ist in schwach geneigter Lage zwischen 2 gemauerten Kammern angebracht. Die Trommel ruht vermittels schmiedeeiserner Reifen auf kurzen Wellen. Von der mittleren Welle aus erhält die Trommel ihre rotierende Bewegung. An dem höher liegenden Ende der Trommel

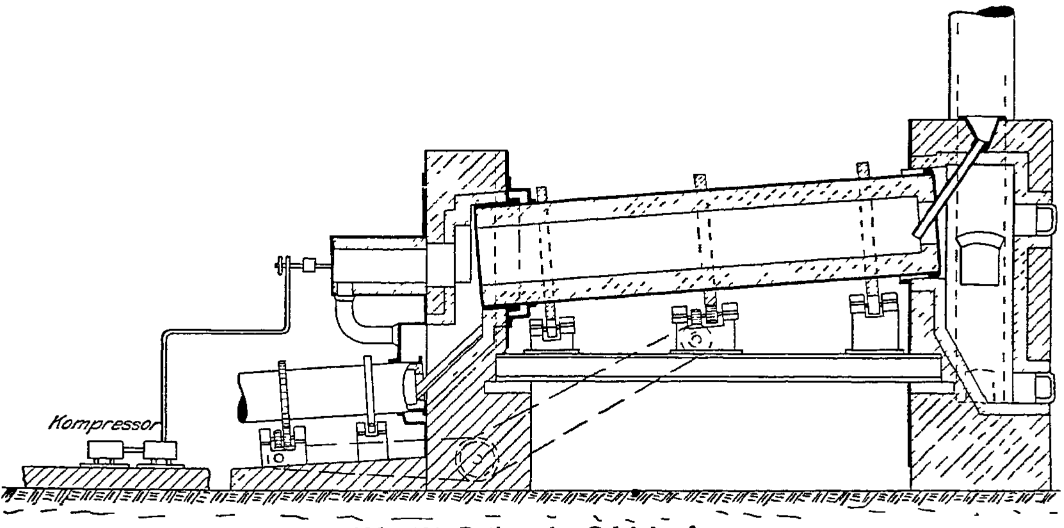


Abb 101. Rotierender Calcinierofen.

ist in das Mauerwerk der Kanal für die zur Esse abziehenden Feuergase eingebaut. An diesem höher liegenden Ende der Trommel findet auch die Beschickung durch einen Trichter statt. Die Kammer am untern Ende der Trommel enthält die Feuerung. Die calcinierte Schmelze fällt vom Ende der ersten Trommel in die zweite kleinere, auch rotierende Trommel, in der sich die Schmelze abkühlt. Es ist ein knieförmiges Rohr vorgesehen, durch das die von der heißen Schmelze vorgewärmte Luft der Verbrennungskammer zugeführt wird, um so die Abhitze nutzbar zu machen. In neuerer Zeit ordnet man die Kühltrommel unter der Calciniertrommel an und gibt ihr eine entgegengesetzte Neigung (vgl. DEBAR, Die Aluminiumindustrie. S. 43), wodurch an Platz gespart wird.

Die Auslaugung der gemahlenen Schmelze muß schnell — in etwa 10′ — vor sich gehen. Denn das Aluminat beginnt nämlich bei Gegenwart des unlöslichen Rückstandes sofort sich zu zersetzen (dieser Vorgang wird beim nassen Verfahren ausführlich besprochen werden), und alles sich hier schon ausscheidende Tonerdehydrat geht ja verloren. Auch setzt man zur Verminderung der Zersetzungsgeschwindigkeit des Aluminats dem Lösungswasser so viel Ätznatron zu, daß das Verhältnis von Al_2O_3 zu Na_2O, das in der Schmelze 1:1,35 betrug, auf 1:1,8 steigt. Die Auslaugung geht so vonstatten, daß man die feingemahlene Schmelze in einen hölzernen Bottich einträgt, der die ätznatronhaltige, durch eingeleiteten Dampf erhitzte Auslaugeflüssigkeit enthält. Während des Eintragens wird die Lauge tüchtig umgerührt. Man erhält so eine Lauge von etwa 35° *Bé*, die man nach 10′ zur Filtration ablaufen läßt. Die Lauge ist sehr häufig goldgelb gefärbt, da sie Alkalichromat gelöst enthält, das sich beim Schmelzen aus dem ganz geringen Chromoxydgehalt des Bauxits gebildet hat. Dieser Chromgehalt sammelt sich in den Laugen an. Wird die Tonerde durch Kohlensäure ausgefällt, so hinterbleibt eine gelbgefärbte Sodalösung. Bei zu großem Chromgehalt würde man gelbe Soda erhalten, wenn keine Entchromung stattfände. Über die Art der Entchromung wird wenig bekanntgegeben; doch ist wahrscheinlich, daß vielfach Ferrosulfat dazu verwendet wird (DEBAR, Aluminiumindustrie, S. 46). Zum Auflösen werden zunächst die schwachen Laugen benutzt, die beim Auswaschen in früheren Arbeitsgängen gewonnen wurden. Man erhält auf diese Weise gleich ziemlich *konz.* Lösungen.

Neuerdings erfolgt das Auflösen auch bisweilen in einem System eiserner Kästen, die miteinander in Verbindung stehen und mit Doppelböden versehen sind. Nachdem man auf den durchbrochenen Böden mit Bolzen Filtertücher aus Leinwand befestigt hat, beschickt man die Kästen mit Aluminatschmelze. Die schwachen Endlaugen läßt man der Reihe nach durch alle 4 Kästen laufen. Sie verlassen den letzten Kasten als gesättigte Lösung. Gleichzeitig erwärmt man durch Einblasen von Dampf. Dadurch, daß die Lauge von einem Gefäß in das andere durch ein unterhalb des Siebbodens angebrachtes Überlaufrohr fließen muß, ist dafür gesorgt, daß stets die schwerere und gesättigtere Lauge in das nächste Gefäß abfließt, während die diese ersetzende verdünntere Lauge erst wieder von oben nach unten die Schmelze passieren muß.

Man läßt die Lauge mit natürlichem Druck in Filterpressen oder Nutschen eintreten und bemüht sich, möglichst rasch durchzujagen, selbst wenn etwas Eisenoxyd mit durch die Tücher gehen sollte. Man legt nämlich mehr Wert darauf, die Filtration rasch zu vollenden, um die Lauge nicht zu lange mit den Rückständen in Berührung zu lassen, als auf eine vollständige Klarheit des Filtrats. Die abfiltrierte Lauge läßt man einige Stunden zur Klärung stehen und hebert dann von dem wenigen Eisenoxyd ab. Solche Schwierigkeiten der Filtration, wie sie bei der Rotschlammfiltration des nassen Verfahrens zu besprechen sein werden, hat man bei den auf pyrogenem Weg erzeugten Laugen nie gehabt. Der Unterschied liegt wahrscheinlich darin, daß bei pyrogenem Aufschluß das Eisen größtenteils in $Na_2O \cdot Fe_2O_3$ verwandelt wird und beim Zusammentreffen mit Wasser in $Fe(OH)_3$ übergeht, während beim BAYERschen Aufschluß das Eisenoxyd gar nicht angegriffen wird, sondern in der Form von Fe_2O_3 zur Filterpresse gelangt.

Aus der geklärten Aluminatlauge kann man durch Eindampfen zur Trockne Natriumaluminat darstellen (vgl. den Abschnitt über Aluminate). Die geklärten

Laugen fließen nun in Zylinder von 3 *m* Höhe, die Carbonatoren, in denen das Aluminat durch eingeleitete Kohlensäure in Tonerdehydrat und Soda zerlegt wird:

$$2\,NaAlO_2 + CO_2 + 3\,H_2O = 2\,Al(OH)_3 - Na_2CO_3.$$

Noch zweckmäßiger fällt man in einem Kastensystem, das dem eben beschriebenen ähnlich ist. Das durch Brennen von Kalkstein oder aus den Abgasen des Drehrohrofens gewonnene CO_2 wird zunächst gewaschen und dann in die Kästen geleitet. Ist der erste Kasten mit CO_2 gesättigt, so entleert man Nr. 1, füllt ihn mit frischer Lösung und schaltet die Kästen nun in der Reihenfolge 2, 3, 4, 1 hintereinander. Jedes Gefäß faßt etwa 1200 *l*; die völlige Ausfällung der Tonerde erfordert $5-6^h$.

Damit sich das Tonerdehydrat grobkrystallinisch, in leicht filtrierbarer Form ausscheidet, muß die Lauge die richtige Konzentration und Temperatur haben. Man erhitzt die Lauge durch direkt eingeleiteten Dampf auf $50-90^0$. Bei dieser Temperatur gemessen, soll die Lauge 35^0 *Bé* stark sein. Bei niedrigerer Temperatur fällt das Tonerdehydrat schleimig aus und reißt mehr von den gelösten Verunreinigungen mit nieder. Kieselsäure (und Phosphorsäure) fallen bei der Ausscheidung des Tonerdehydrats durch Kohlensäure unter allen Umständen zu einem beträchtlichen Teil mit aus, worauf BAYER ausdrücklich hinweist (*D. R. P.* 43977). Phosphorsäure kommt nun allerdings nur bei wenigen Bauxiten in Betracht. Aber das Ausfallen der Kieselsäure macht sich immer unangenehm bemerkbar, insbesondere da ein Gehalt des Tonerdehydrats an Kieselsäure bei der Aluminiumgewinnung sehr störend ist.

Diesen Kieselsäuregehalt suchen nun 2 Patente von KUNHEIM zu beseitigen. Nach dem einen (*E. P.* 14657) setzt man dem aufzuschließenden Bauxit so viel Natriumphosphat zu, daß auf 1 *Mol.* wasserlösliches SiO_2 1,5 *Mol.* P_2O_5 kommen; nach dem anderen (*D. R. P.* 68394) gibt man in die fertige Aluminatlauge Natriumphosphat in der angegebenen Menge. In beiden Fällen soll hierdurch die Kieselsäure unlöslich ausgeschieden werden. Ein etwaiger Überschuß an Phosphorsäure wird durch Zusatz von Ätzkalk gefällt. Die COMPAGNIE DES PRODUITS CHIMIQUES D'ALAIS (*D. R. P.* 197 881) empfiehlt, die fertige Aluminatlauge einige Stunden in einem Autoklaven unter einem Druck von etwa 7 *Atm.* zu erhitzen; hierbei fällt fast alle Kieselsäure als $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3\,SiO_2 \cdot 9\,H_2O$ aus, also in der Gestalt, in der sie auch beim nassen Aufschluß abgeschieden wird. Dieses Patent stellt also überhaupt nur eine Nutzanwendung der BAYERschen Patente auf schon fertige Aluminatlaugen dar. Behandlung der Aluminatlauge im Autoklaven unter Zusatz von Kalk, wobei die Kieselsäure als Calciumsilicat ausfällt, ist der Inhalt eines Patents von HALL (*D. R P.* 138 219). Durch Zusatz von Calciumaluminat zu der Natriumaluminatlauge will ein Patent von PENIAKOFF (*D. R. P.* 221 376) die Kieselsäure in unlösliches Calciumsilicat überführen. Nach *D. R. P.* 355 302 soll man vorteilhaft Hochofenschlacke verarbeiten, indem man sie unter Ausnutzung ihrer hohen Temperatur beim Abstich mit der nötigen Menge Alkali versetzt. Der hohe Kalkgehalt der Schlacke hält alle Kieselsäure unlöslich zurück. Das *D. R. P.* 306 355 schlägt vor, statt mit Soda mit Calcium- oder Bariumcarbonat bei Gegenwart eines Flußmittels (*NaCl*) aufzuschließen. Technische Bedeutung kommt diesen letzteren Verfahren wohl kaum zu.

Das ausgefällte $Al(OH)_3$ wird sorgfältig ausgewaschen, nachdem die Trennung von der Sodalauge durch Filterpressen oder Drehnutschen vollzogen ist. Die Sodalauge wird in Vakuumverdampfapparaten eingedampft, u. zw. in geringem Maße, wenn man die Lauge auf Krystallsoda verarbeiten will, in erhöhtem Maße, wenn man die Soda in den Betrieb zurücknehmen will. Man dampft dann ein, bis sich in den Verdampfern das Salz $Na_2CO_3 + 1\,H_2O$ abscheidet, das man dann noch calciniert.

Die Weiterverarbeitung des gewonnenen Tonerdehydrats ist im Anschluß an den nassen Aufschluß beschrieben.

b) Verfahren nach BAYER oder nasses Verfahren. Die zweite technische Lösung des alkalischen Aufschlusses ist nach seinem Erfinder BAYER benannt, der das Verfahren Ende der Achtzigerjahre ausarbeitete, sich patentieren ließ (*D. R. P.* 43977 und 65604) und es zuerst in der Tentelewa (St. Petersburg), dann in einer Tonerdefabrik in Elabuga einführte. Nach diesem Verfahren wird heute offenbar die Hauptmenge des Tonerdehydrats gewonnen.

Der Gang der Fabrikation ist auf der schematischen Anlage einer Tonerdesulfatfabrik (Abb. 102) dargestellt.

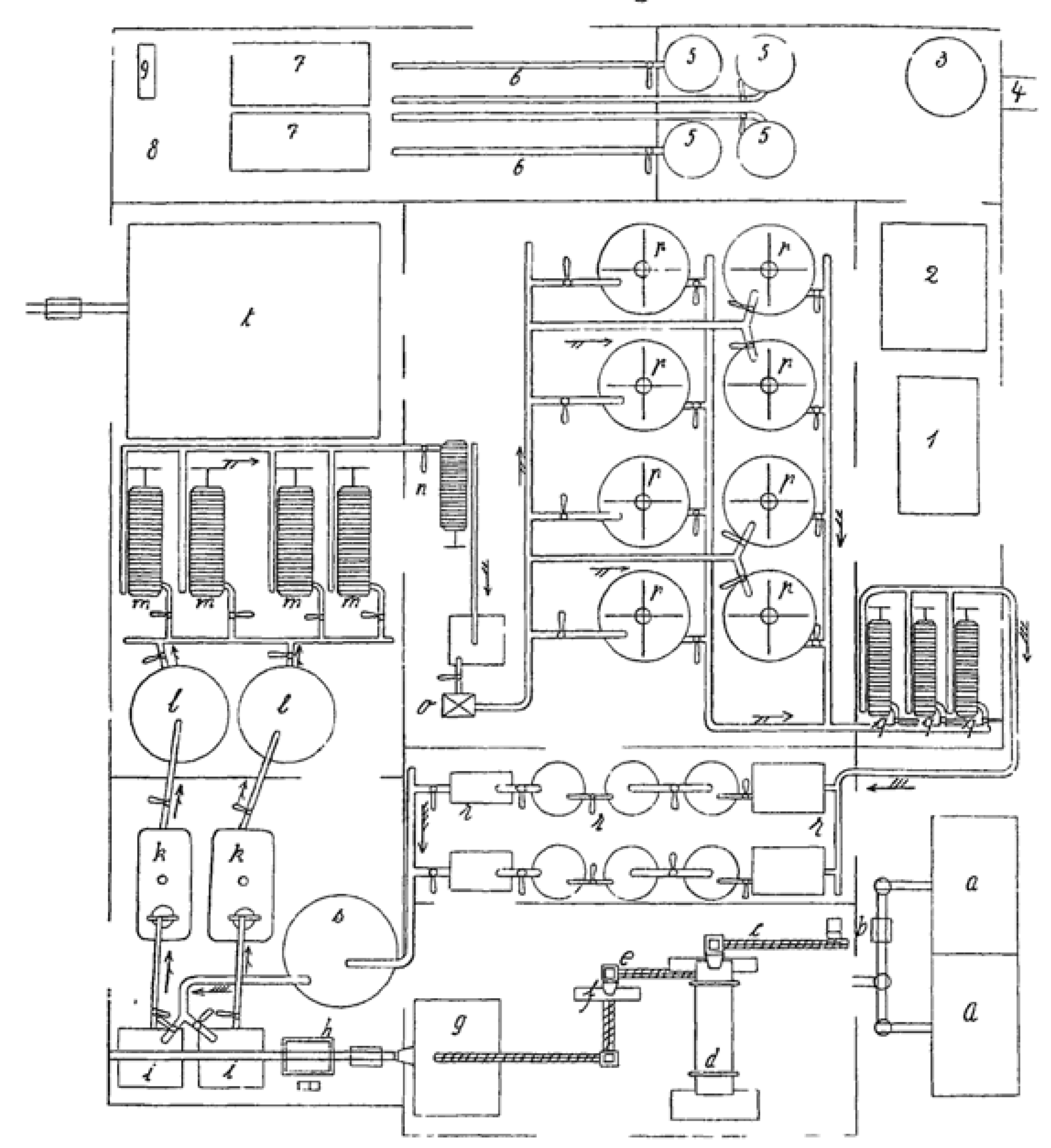


Abb. 102. Schematische Anlage einer Tonerdesulfat-Fabrik.

a Schuppen für Bauxit; *b* Wagen; *c* Transportschnecken; *d* Rösttrommel; *e* Elevator; *f* Kugelmühle; *g* Lager für gerösteten Bauxit; *h* Wage; *i* Mischgefäße; *k* Autoklaven; *l* Gefäße zum Verdünnen mit Wasser; *m* Filterpressen I; *n* Filterpresse II; *o* Pumpe; *p* Zersetzungszylinder; *q* Filterpressen III; *r* Verdampfanlage; *s* Reservoir für Natronlauge; *t* Lager für Eisenoxydschlamm; *1* Trockenanlage; *2* Lager für Tonerde; *3* Säurereservoir; *4* Aufzug für Säureballons; *5* Auflösegefäße; *6* Gießraum; *7* Lager für Tonerdesulfat; 8 Verpackungsraum; *9* Desintegrator; ⟶ Rohe Bauxitlauge; ⟶ Aluminatlauge; ⟶ verdünnte Natronlauge; ⟶ *konz.* Natronlauge.

Zur Verarbeitung gelangt z. B. ein südfranzösischer Bauxit mit etwa 25% Eisenoxyd. Der Bauxit kommt in Brocken von Kopfgröße und größer zur Fabrik. Er wird zunächst in einem Steinbrecher vorgebrochen, um ihn für die nun folgende Calcination vorzubereiten. Durch die Calcination erreicht man dreierlei:

1. man entzieht dem Bauxit eine gewisse Menge Wasser (nie alles), das die Aufschlußlauge unnötig verdünnen würde;

2. man kann den Bauxit nach dem Glühen leichter fein mahlen als in rohem Zustande;

3. man entfernt die im Bauxit fast stets vorhandene organische Substanz, die sich andernfalls in der Aluminatlauge anreichern und hier die Abscheidung des Tonerdehydrats erschweren würde.

Man nimmt das Glühen des Bauxits in 2 rotierenden Trommeln vor, die in der gleichen Weise wirken wie die Trommeln des rotierenden Calcinierofens (Abb. 101). Die Trommeln sind nur etwas anders angeordnet. Man legt die beiden, in diesem Falle gleich langen Rohre übereinander und gibt dem obern eine Neigung nach rechts, dem untern eine nach links. Der Bauxit wird durch eine Schnecke automatisch in die obere Trommel eingetragen und beim langsamen Weitergleiten von den entgegenströmenden Feuergasen geglüht. Von der Austrittsöffnung des obern Rohres fällt er in die Eintrittsöffnung des untern Rohres, in dem er sich in entgegengesetzter Richtung weiterbewegt und dabei abkühlt. Die Heizung kann, wie auf der Zeichnung des rotierenden Calcinierofens, eine Kohlenfeuerung oder auch eine Gasfeuerung sein. Man erhitzt den Bauxit auf 350–400°. Bei dieser Temperatur wird alle organische Substanz sicher zerstört, und das Aluminiumoxyd behält die Eigenschaft bei, sich in Ätznatron leicht zu lösen; ein Erhitzen bis zur Rotglut ist zu vermeiden, da hierbei die Löslichkeit des Aluminiumoxyds in der Aufschließlauge schon merklich vermindert wird.

Transportschnecke und Elevator befördern den geglühten Bauxit darauf zur Kugelmühle. Eine äußerst feine Zerkleinerung ist ganz besonders beim BAYERschen Verfahren Vorbedingung für eine gute Ausbeute an Aluminat.

Von der Kugelmühle gelangt der nun für den Aufschluß bereite Bauxit in einen siloartigen Aufbewahrungskasten, aus dem er nach Bedarf entnommen werden kann. Die berechnete und in kleinen Karren auf der Dezimalwage abgewogene Menge Bauxit wird in einem Mischgefäß mit der aus dem Betrieb zurückkehrenden, auf 46° *Bé konz.* Aufschlußlauge durcheinandergerührt und dann in den tiefer stehenden Autoklaven hinabgelassen.

Die Arbeit dieses Autoklaven ist das Charakteristische für das nasse Aufschließverfahren. In ihm wird die Tonerde in Natriumaluminat übergeführt, während das Eisenoxyd ungelöst zurückbleibt. Das Metaluminat $NaAlO_2$ enthält auf 102 *Gew.-Tl.* Al_2O_3 62 Tl. Na_2O. Der Idealzustand wäre nun, wenn man mit dem dem Metaluminat entsprechenden Verhältnis von Aluminiumoxyd zu Ätznatron arbeiten könnte; diese Arbeitsweise würde den geringstmöglichen Verbrauch und daher auch geringstmöglichen mechanischen Verlust an dem verhältnismäßig teuren Ätznatron gestatten. Man würde so zugleich mit der geringsten Menge Lösungsmittel auskommen und die geringsten Kosten für Brennstoffverbrauch beim Konzentrieren der Aufschlußlauge haben. Man hat aber gefunden, daß man mit diesem Verhältnis 1 : 1 niemals auskommt. Aus einer Aluminatlösung nämlich, die 1 Al_2O_3 auf 1 Na_2O enthält, scheidet sich schon beim Abfiltrieren des unlöslichen Rückstandes ein großer Teil des Tonerdehydrats wieder ab, der so verlorengeht. Man muß immer mit einem Überschuß von Na_2O über das Verhältnis 1 : 1 hinaus rechnen. In Wirklichkeit arbeitet man also auf eine Lauge hin, die auf 1 Al_2O_3 1,75—1,85 Na_2O oder auf 102 *Gew.-Tl.* Al_2O_3 108,5–114,5 Tl. Na_2O enthält. Doch ist dieses Verhältnis für verschiedene Bauxite verschieden, und man kommt im allgemeinen mit umso geringerer Menge Ätznatron aus, je weniger unlöslichen, abzufiltrierenden Rückstand der betreffende Bauxit hinterläßt. Auch wird man bei der Inbetriebsetzung einer neuen Anlage einen ziemlich großen Überschuß an Ätznatron nehmen und wird dann in dem Maße, wie der ganze Betrieb, insbesondere das später zu besprechende Ausrühren, sicher funktioniert, allmählich auf das Verhältnis 1 : 1,8, ja wohl auch noch tiefer herabgehen können.

BAYER empfahl einen Autoklaven von 3000 *mm* Länge, 1200 *mm* Durchmesser und 3500 *l* Inhalt; mit diesem soll man in 24h bequem 6000–7000 *kg* Bauxit aufschließen können. Der Autoklav ist aus Gußeisen gefertigt; in ihm bewegt sich ein Flügelrührer, der Lauge und Bauxit gut durcheinander mengt. Stutzen für Einführung eines Manometers und eines Thermometers sind vorgesehen. Zur Beheizung des Autoklaven ist an seiner Unterseite ein Mantel angebracht, durch den Dampf geleitet wird. Den nötigen Betriebsdampf liefert eine Hochdruckdampfmaschine. Jedenfalls muß man im Autoklaven einen Druck von 4 *Atm.* erreichen können. Die Temperatur der Lauge während des Aufschlusses soll 160–170° betragen; doch scheint das Optimum noch höher zu liegen als diese Temperatur, die der Angabe des BAYERschen Patentes entspricht. Z. Z. werden deshalb meist größere Autoklaven aus Schmiedeeisen verwendet, die mit einer Heizschlange versehen sind und mindestens auf 6 *Atm.* geheizt werden. Die Zeitdauer des Aufschlusses hängt von sehr vielen Faktoren ab: von der chemischen Beschaffenheit des Bauxits, seiner mechanischen Zerkleinerung, von der Intensität des Vorcalcinierens, ferner von dem Druck und der Temperatur im Autoklaven während des Aufschlusses. Man bringt bei dem Aufschluß im Autoklaven bis zu 95% der im Bauxit vorhandenen Tonerde in wasserlösliche Form. In einer Anlage machte man z. B. in 24h 4 Aufschlüsse zu je 1500 *kg* Bauxit, wobei also 6h auf einen Aufschluß kommen, allerdings einschließlich der Zeit des Füllens und Entleerens. Man erreicht durch Anwendung eines höheren Druckes (6 *Atm.*), daß der Aufschluß in 2–3h beendet ist und somit in 24h etwa 15 *t* Bauxit verarbeitet werden. Die angewendete Natronlauge spindelt 1,457 *spez. Gew.* Die Entleerung des Autoklaven erfolgt oft durch einen Stutzen, der im Boden des Autoklaven vorgesehen ist. Besser benutzt man hierzu ein Rohr, das durch einen Stutzen im Deckel des Gefäßes eingeführt ist und bis auf den Boden reicht; durch dieses Rohr wird die Lauge nach Beendigung des Aufschlusses durch den im Autoklaven herrschenden Überdruck herausgepreßt, zweckmäßig auf erhöht stehende Behälter, wo der Schlamm auf 1,23 *spez. Gew.* verdünnt wird.

In der Behandlung des Autoklaven suchte man lange Zeit die schwierigste Seite des BAYERschen Verfahrens (BRONN, *Ztschr. angew. Chem.* **14**, 852 [1901]); doch sind diese Bedenken jetzt natürlich gegenstandslos, da man jetzt z. B. Synthesen bei mehreren Hundert *Atm.* Druck im Großbetrieb durchführt. Nach NEUMANN und REINSCH (*Ztschr. angew. Chem.* **1926**, 1543) ist der Druck an sich beim Aufschluß von Bauxit mit Natronlauge ohne Einfluß, dagegen spielt die Temperatur die ausschlaggebende Rolle. Es erscheint daher fraglich, ob die Angaben des *D. R. P.* 175 416 (s. auch *D. R. P.* 67504), die ein Behandeln des Bauxits mit Natronlauge ohne erhöhten Druck im Verhältnis 1 *Mol.* Al_2O_3 zu 1,7 *Mol.* $NaOH$ empfehlen, zu vollständigem Aufschluß führen. Auch das *D. R. P.* 182 775 schlägt vor, ohne erhöhten Druck aufzuschließen. Beim Aufschluß mit Ätzkali muß so weit eingedampft werden, daß eine Temperatur von 180—200°, beim Aufschluß mit Ätznatron 350—500° erreicht werden. Anscheinend wird aber auch nach diesem Patent nicht gearbeitet. Eine Beschleunigung des Aufschlusses — in 2^h — soll nach *D. R. P.* 355 301 ohne Anwendung von Überdruck dadurch erreicht werden, daß man den geglühten und feingepulverten Bauxit mit Hilfe eines Turbomischers in *konz.* Natronlauge von 120—130° emulgiert, ein Verfahren, das wohl auch nicht praktisch angewendet wird.

Nicht der Aufschluß im Autoklaven, sondern die jetzt folgende Operation, das Abfiltrieren des unlöslichen Rückstandes hat der Einführung des nassen Verfahrens die größten Schwierigkeiten gemacht. Die Filtration ist nur möglich in Filterpressen. Der unlösliche Rückstand, in der Technik „Rotschlamm" genannt, enthält zunächst die Gesamtmenge des im Bauxit vorhanden gewesenen Eisenoxyds als Fe_2O_3. In dieser Form ist das Eisenoxyd sehr schwer zu filtrieren; es geht sehr leicht durch die Filtriertücher hindurch, bleibt in der Aluminatlauge suspendiert und verhindert so die Gewinnung eines absolut eisenfreien Tonerdehydrats. Außer Eisenoxyd findet sich im Rotschlamm der Titangehalt des Bauxits wieder. Beim Aufschluß geht TiO_2 in unlösliches Natriummetatitanat (Na_2TiO_3) über, das sich beim Auswaschen mit Wasser in ein saures Natriummetatitanat verwandelt; dieses hat die Formel $NaHTiO_3$ bzw. $2\,Na_2O \cdot 5\,TiO_2 \cdot 5\,H_2O$. Bei diesem Vorgang werden also für 80 Tl. TiO_2 62 Tl. Na_2O zum Aufschließen gebraucht, 31 Tl. Na_2O gehen mit dem sauren Titanat dauernd verloren, und es entstehen 120 Tl. unlöslicher Rückstand, der abfiltriert werden muß. Bei dem oft recht bedeutenden Titangehalt der Bauxite bedingt die Bildung dieses Salzes einen beachtenswerten Verlust an Alkali und zugleich eine Vermehrung des abzufiltrierenden Rotschlamms, wodurch Waschwassermengen und Konzentrationskosten ihrerseits wieder wachsen.

Noch viel schlimmer als Titansäure wirkt in dieser Hinsicht aber die Kieselsäure. Diese ist ja im rohen Bauxit zum Teil als Sand, zum Teil als Aluminiumsilicat, als Ton, vorhanden. Für den nassen Aufschluß kommt hier, wie schon erwähnt, nur die als Ton vorhandene Kieselsäure in Betracht. Während der Sand nämlich von der *konz.* Ätznatronlauge so gut wie nicht angegriffen wird, wird der Ton vollkommen zersetzt, und die Kieselsäure fällt größtenteils als Silicat von der Formel $Al_2O_3 \cdot Na_2O \cdot 3\,SiO_2 \cdot 2\,H_2O$ aus. Wir haben also auf 240 Tl. Kieselsäure einen Verlust von 103 Tl. Al_2O_3 und 62 Tl Na_2O und eine Vermehrung des Rückstandes um 505 Tl., und hiermit steigen wieder, wie schon besprochen, Verluste und Kosten. Außerdem aber wirkt das ausgeschiedene Silicat in den Filterpressen noch zersetzend auf die Aluminatlauge, so daß hier weitere Verluste an Tonerde entstehen. Aus dieser Betrachtung erhellt, wie ausschlaggebend für die beiden alkalischen Verfahren der Kieselsäuregehalt des Bauxits ist.

Früher preßte man die Lauge mit Druckpumpen in die Filterpressen und schickte sie dann durch Cellulosefilter. Die Filtriertücher verstopften sich häufig und ließen keine Flüssigkeit mehr durch, oder die Laugen liefen trübe (mit suspendiertem

Eisenoxyd) durch. Seit man die Laugen nur mit dem Druck, den ein Höhenunterschied von 5–6 *m* zwischen Aluminatreservoir und Filterpresse hervorruft, in die Filterpressen schickt, ist dieser Übelstand beseitigt. Auch hat man die Cellulosefilter aufgegeben und schickt statt dessen die fast klaren Laugen nach dem Passieren der ersten Filterpressen nur noch durch eine zweite kleinere.

Das Bild, das das Filtrieren des Rotschlamms in einem modernen Betriebe gewährt, ist also folgendes: die aus dem Autoklaven heiß abgedrückte Lauge von etwa 50° *Bé* wird in einem Mischgefäß mit Wasser auf etwa 30° *Bé* verdünnt. Zum Verdünnen der Aufschlußlauge benutzt man die angereicherte Waschflüssigkeit, von der bald die Rede sein wird. Bei der Verdünnung soll die Lauge eine Temperatur von etwa 60° annehmen. Die verdünnte Lauge fällt nun durch Rohrleitungen zu den Filterpressen herab, die 5–6 *m* tiefer angeordnet sind als die Aluminatreservoire. Schon ein Höhenunterschied von 40–50 *cm* ist von Einfluß auf die Klarheit der Aluminatlauge und die richtige Ausfüllung der Rahmen durch die Kuchen. Auch die Filterpresse II ist tiefer angeordnet als die vier ersten Filterpressen, die nebeneinander arbeiten. Die Auswaschung des Rotschlammkuchens erfolgt mit den dazu bestimmten 4 Waschlaugen systematisch. Nachdem die stärkste Waschlauge zum Auswaschen verwendet worden ist, dient sie zum Verdünnen der Aufschlußlauge in dem Mischgefäß. Die zweit- und die drittstärkste Waschlauge folgen im Auswaschen der stärksten; die vierte Waschlauge besteht aus reinem Wasser und wird jedesmal erneuert.

Die Verwendung des Rotschlamms ist ein noch nicht vollkommen gelöstes Problem. Der Alkaligehalt macht es im Hochofen schlecht verwendbar. Nur der Rotschlamm aus dem pyrogenen Verfahren hat ein beschränktes Absatzgebiet als Gasreinigungsmasse („Luxmasse“, „Lautamasse“) in der Leuchtgasbereitung.

Eine Durchschnittsanalyse von Rotschlamm zeigte z. B. folgenden Befund:

SiO_2	7,6%	Fe_2O_3	46,0%	Na_2O	6,4%	MgO	0,7%
TiO_2	7,7%	Al_2O_3	12,7%	CaO	17,6%	SO_3	0,9%

Die Filtration ist eine heikle Aufgabe. Kühlen sich die Laugen zu tief ab, obgleich alle hierhergehörigen Rohrleitungen mit Wärmeschutzvorrichtungen umgeben sind, so erstarrt der ganze Rohrinhalt zu festem Aluminat. Filtriert man zu rasch, so läuft die Lauge trüb. Man schwebt also dauernd zwischen diesen beiden Gefahren, und häufig muß man eine ganze Rohrleitung auseinandernehmen, um das erstarrte Aluminat zu entfernen. Dadurch, daß man in dem zur Filtration bestimmten Raum alle Rohrleitungen doppelt vorsieht, verhindert man, daß bei derartigen Betriebsstörungen die ganze Anlage feiern muß. Die der Filterpresse II klar entströmende Aluminatlauge fließt zu einem Sammelbassin, aus dem sie durch eine Zentrifugalpumpe in die Zersetzungszylinder befördert wird. In diesen Zylindern wird die Aluminatlauge unter der Einwirkung suspendierten Tonerdehydrats und unter starkem Rühren in Tonerdehydrat und freies Ätznatron zerlegt.

Dieser interessante Vorgang wurde von BAYER schon 1887 beobachtet und nutzbar gemacht (*D. R. P.* 43977), während er sich das nasse Aufschlußverfahren erst 1892 patentieren ließ. Der Inhalt des *P.* 43977, das sog. „Ausrührverfahren“, kann natürlich auch auf Aluminatlaugen angewendet werden, die nach dem pyrogenen Aufschlußverfahren dargestellt sind. Über die theoretischen Grundlagen des Ausrührens hat R. FRICKE (*Ztschr. Elektrochem.* **26**, 129 [1920]) eine ausführliche Arbeit veröffentlicht, in der auch die ältere Literatur angeführt ist. Es scheint zuerst eine Hydrolyse der Natriumaluminatlösung in $Al(OH)_3$ und $NaOH$ zu erfolgen, wobei das $Al(OH)_3$ sich in kolloidaler Form abscheidet, das durch die $NaOH$ peptisiert wird. Das $Al(OH)_3$-Sol wird dann durch die eingerührten „krystallinischen“ Tonerdeteilchen koaguliert und geht allmählich aus der grobdispersen amorphen Form in ein anscheinend krystallinisches Gebilde über. Wenn das Ausrühren ein technisch brauchbares Ergebnis haben soll, müssen viele Bedingungen zugleich richtig eingehalten werden. Die zu beobachtenden Punkte sind folgende: das Verhältnis von Al_2O_3 zu Na_2O in der Aluminatlauge; die Konzentration der Lauge; die Temperatur der Lauge; die Art des Rührens; die Anwesenheit von organischer Substanz; die Beschaffenheit des die Zersetzung der Lauge erregenden Tonerdehydrats.

Das Verhältnis des Aluminiumoxyds zu Na_2O in der Aluminatlauge beträgt, wie erwähnt, im Durchschnitt 1 : 1,8. Die spontane Zersetzung beim Ausrühren

ist nun umso günstiger, je mehr sich die Zusammensetzung der Lauge dem idealen — aber aus schon geschilderten Gründen nicht erreichbaren — Verhältnis 1 : 1 nähert. Immerhin wird man sich also bemühen, so wenig überschüssiges Ätznatron wie möglich zu verwenden. Andererseits aber sorgt man dafür, daß die Aluminatlauge möglichst rasch in den Zersetzungszylinder gelangt; man schaltet also zwischen Filterpresse und Zersetzungszylinder keine Reservoire mehr ein, in denen immer schon ein Teil des Tonerdehydrats zurückbleiben würde, sondern pumpt die Lauge sofort aus dem Sammelbassin in die Zylinder.

Der Konzentration der zur Zersetzung gelangenden Lauge sind verhältnismäßig enge Grenzen gesetzt. Eine Konzentration von 24—25° *Bé* gilt als Optimum. Die im Mischgefäß auf etwa 30° *Bé* verdünnte rohe Aufschlußlauge zeigt nach der Trennung vom Rotschlamm etwa die gewünschte Konzentration von 24—25° *Bé*. Arbeitet man bei größerer oder geringerer Konzentration, so scheidet sich zu wenig Tonerdehydrat ab; man erhält dann eine zersetzte Lauge, in der das Verhältnis von Al_2O_3 zu Na_2O 1 : 5 bis 1 : 5,5 beträgt, während eine richtig zersetzte Lauge bei einer Konzentration von 21—22° *Bé* eine Zusammensetzung von 1 Al_2O_3 auf 6 Na_2O aufweisen soll. Von äußerster Wichtigkeit ist ferner die Einhaltung der richtigen Temperatur während der Zersetzung. Sie soll zwischen 25 und 35° liegen, da unter 25° die Zersetzung zu träge vonstatten geht und über 35° ein Tonerdehydrat entsteht, das als Erreger für die Zersetzung neuer Aluminatlaugen weniger günstig wirkt als das zwischen 25 und 35° gefällte Tonerdehydrat. Man muß schon bei Anlage der Fabrik Rücksicht darauf nehmen, daß die Zersetzungszylinder so aufgestellt werden oder so mit Wärmeisolation umgeben werden, daß innerhalb von 1½—2 Tagen in ihnen kein größerer Temperaturabfall als 10° stattfindet. Sind die Laugen, die aus den Rotschlammfilterpressen kommen, wesentlich wärmer als 35°, so werden sie in einer in die Leitung eingebauten, leicht zu regulierenden Wasserkühlanlage auf 35° abgekühlt, ehe man sie in die Zersetzungszylinder laufen läßt. Sodann ist die Art des Rührens von Einfluß auf die Schnelligkeit und Vollständigkeit der Ausscheidung des Tonerdehydrats. Während BAYER früher das Rühren durch Flügelrührer vornahm, die auf dem Boden der Zylinder gelagert waren und 25—30 Umdrehungen in der Minute machten, ist man heute zu einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 50—60 Touren in der Minute übergegangen. Auch hat sich herausgestellt, daß man bei Verwendung zweier kleinerer Rührer bei gleich gutem Ausrühren mit bedeutend weniger Kraftverbrauch auskommt als bei einem großen. Genaue Angaben über den Kraftverbrauch lassen sich nicht geben; er hängt von der Gestalt der Rührflügel, der Art der Lagerung und Kraftübertragung und der Tourenzahl ab. Diese Frage des Kraftbedarfs spielte eine große Rolle in einem langen Rechtsstreit zwischen BAYER und der Firma GIULINI. BAYER hatte von einem Kraftverbrauch von 0,33 *PS* gesprochen, während GIULINI erklärte, nicht unter 2,7 *PS* auszukommen. Worauf die enorme Differenz beruhte, wurde nicht aufgeklärt.

Die Anwesenheit von organischer Substanz in der Aluminatlauge übt einen sehr störenden Einfluß auf das Ausrühren aus. Daß die Entfernung der organischen Substanz aus dem Bauxit durch Calcinieren des rohen, vorgebrochenen Bauxits bewirkt wird, wurde oben schon dargelegt. Fehlt die Calcinieranlage, so reichert sich die lösliche organische Substanz in der Aluminatlauge an und verzögert und verringert den Erfolg des Ausrührens.

Wie stark und für die Rentabilität des ganzen Verfahrens entscheidend dieser Einfluß sein kann, zeigten die Betriebserfahrungen einer neu eingerichteten Fabrik in Riga. Diese hatte zunächst keine Calcinieranlage angelegt und hatte infolgedessen nach 3monatigem Arbeiten eine Aluminatlauge in Betrieb, die trotz 5tägigen Rührens sich nicht weiter als bis zum Verhältnis 1 Al_2O_3 zu 4,4 Na_2O zersetzte, während BAYERS Vorschrift für die zersetzte Lauge doch 1 Al_2O_3 auf 6 Na_2O verlangt. Infolgedessen war in der Fabrik in Riga die Menge des gewonnenen Tonerdehydrats zu gering, und die wieder in den Betrieb zurückgeführte *konz.* Lauge, die ja zu viel Tonerde enthielt, konnte nicht genügend viel Bauxit aufschließen. Der Grund der schlechten Zersetzung lag nur in

dem starken Gehalt an organischer Substanz. Der Vergleich der Angaben über die zur Entfärbung von 25 cm^3 Aluminatlauge verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter Kaliumpermanganatlösung ließ denn auch die Anreicherung der organischen Substanz klar als Störenfried erkennen. Denn während BAYER als normal einen Verbrauch von 0,4–0,6 cm^3 Kaliumpermanganatlösung (1 cm^3 = 0,004 159 *g Fe*) angibt, hatte die Fabrik in Riga einen Verbrauch von 7,2 cm^3 auf 25 cm^3 Lauge. Und derselbe Übelstand scheint auch hauptsächlich an dem Mißerfolg der ersten Anlage der Gebrüder GIULINI Schuld gewesen zu sein; in dieser Anlage war nämlich ursprünglich auch kein Calcinierofen vorgesehen.

Und schließlich ist noch von hervorragender Wichtigkeit die Verwendung eines guten Tonerdehydrats als „Erreger". Der beste Erreger entsteht nur zwischen 25 und 35°. Oberhalb von 35° fällt das Tonerdehydrat zu grobkrystallinisch und schwer aus; es bietet dann nicht genügend Oberfläche dar, um auf neue Aluminatlauge rasch und vollständig genug zersetzend zu wirken. Der Betriebsleiter muß also immer das unter den günstigsten Umständen ausgefallene Tonerdehydrat als Erreger zur Zersetzung neuer Aluminatlauge reservieren. Das weniger gut ausgefallene Tonerdehydrat wird abfiltriert, ausgewaschen und für die Darstellung von calcinierter Tonerde oder von Aluminiumsulfat verwendet.

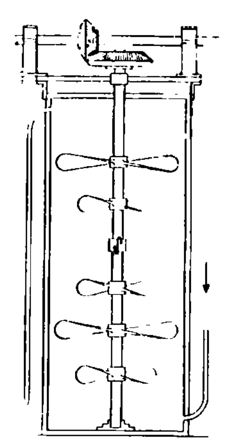


Abb. 103.

Unter Berücksichtigung aller dieser Punkte muß das Ausrühren also etwa folgendermaßen verlaufen: die Lauge von 24–25° *Bé* wird aus dem Sammelbassin der Filterpresse sofort in die Zersetzungszylinder gepumpt. Diese sind zylindrische Gefäße von 2500 *mm* Durchmesser und 5000 *mm* Höhe. Abb. 103 (nach dem *D. R. P.* 43977) stellt einen Zersetzungszylinder dar, wie BAYER ihn angegeben hat. Das Rührwerk der Zersetzungszylinder wird sogleich beim Einfüllen in Bewegung gesetzt. Die Lauge hat beim Eintritt in die Zylinder eine Temperatur von 35°. Man rührt nun mit 60 Touren in der Minute 36–48^h lang; nach spätestens 48^h enthält die klare Lauge 1 *Mol.* Tonerde auf 6 *Mol.* Na_2O bei 21–22° *Bé* Konzentration. Jetzt filtriert man in Filterpressen so viel Tonerdehydrat, wie sich aus $^1/_3$ des Zylinderinhalts ausscheidet, ab und wäscht es sorgfältig aus. Muß man noch mehr zersetzte Aluminatlauge abfiltrieren, als mit dem ersten Drittel Tonerdehydrat schon durchgelaufen ist, so filtriert man weiter, braucht aber das Tonerdehydrat nicht auszuwaschen, da es wieder in die Zersetzungszylinder zurückgegeben wird. $^2/_3$ des Gesamtinhalts eines Zersetzungszylinders an Tonerdehydrat bleiben also immer im Zylinder, um als Erreger für die neue Aluminatlauge zu dienen. Doch sind jetzt auch andere Ausrührgefäße in Gebrauch; vor allem zeigen sie größere Abmessungen, z. B. 12 *m* Höhe und etwa 6 *m* Durchmesser. Es werden durch das Ausrühren 60% der Tonerde ausgeschieden, während nur 40% in Lösung bleiben. Das Tonerdehydrat wird heute in Zellenfiltern, die kontinuierlich arbeiten, von der Lauge getrennt. Das sind Walzen, die im Innern luftleer gesaugt werden, während sie außen mit Filtertuch bespannt sind. Die Walzen drehen sich und tauchen in die zu filtrierende Flüssigkeit ein; der Niederschlag wird angesaugt und rotiert mit dem Filter, während ein Schabmesser stets den angesaugten und von der Flüssigkeit befreiten Niederschlag abstreift. Die Lauge wird durch das Filter in das Innere der Walze gesaugt und zur Eindampfstation weitergeleitet.

Die Hauptschwierigkeit des Ausrührens ergibt sich beim Inbetriebsetzen einer neuerrichteten Anlage. Es steht dann noch kein richtig gefälltes Tonerdehydrat zu Erregerzwecken in genügender Menge zur Verfügung, und es kann mehrere Wochen dauern, bis das Ausrühren so gut vonstatten geht, daß man nach 36–48^h Rühren eine Lauge mit 1 Al_2O_3 auf 6 Na_2O und ein Tonerdehydrat von guten Erregereigenschaften erhält. Das aus einem pyrogenen Betrieb stammende, mit Kohlensäure ausgefällte Tonerdehydrat läßt sich als Erreger kaum verwenden, da es die Zersetzung der Aluminatlauge nur langsam und unvollständig herbeiführt.

Im Anschluß hieran müssen noch einige neuere Patente erwähnt werden. Nach *D. R. P.* 284 601 soll das Ausrühren schneller vor sich gehen, wenn man gleichzeitig ozonisierte Luft durch die Lauge leitet; auch eine Entfärbung soll dabei eintreten. Das *D. R. P.* 311 368 will dadurch die Rührwerke, die viel elektrischen Strom verbrauchen, sparen, daß frisch gefälltes Tonerdehydrat stetig oder zeitweilig in die Aluminatlauge eingeblasen wird, so daß sie längere Zeit darin schweben bleibt und zugleich Impfkeime abgibt. Einen andern Weg zur Gewinnung des $Al(OH)_3$ aus den Aluminatlaugen beschreitet *D. R. P.* 305 364. Darnach werden diese mit Schwefelsäure neutralisiert, wodurch ein schleimiger Niederschlag von $Al(OH)_3$ entsteht. Diese breiige Masse wird zwischen 2 Viscosediaphragmen einem Gleichstrom von 10–15 *V* und 10 A/dm^2 Elektrodenfläche ausgesetzt. Nach 3^h hat sich die Schwefelsäure im Anodenraum angereichert, die sofort wieder brauchbare Natronlauge im Kathodenraum, während reines $Al(OH)_3$ zwischen den Diaphragmen zurückgeblieben sein soll. Technische Anwendung hat dieses Verfahren nicht gefunden.

Das ausgewaschene Tonerdehydrat ist blendend weiß. Nach den Angaben der BRITISH ALUMINIUM CO. enthält das von ihr dargestellte Tonerdehydrat nur

0,02% SiO_2. Dieser geringe Kieselsäuregehalt ist einer der Hauptvorteile des durch Ausrühren erzeugten, gegenüber dem mit Kohlensäure gefällten Tonerdehydrat. Es wurde schon weiter oben angeführt, daß das beim nassen Aufschluß entstehende $Al_2O_3 \cdot Na_2O \cdot 3\,SiO_2 \cdot 2\,H_2O$ zum größten Teil in unlöslicher Form bei dem Rotschlamm bleibt; ein kleiner Teil allerdings — BAYER bezeichnet als Höchstgrenze 5% der vorhandenen Kieselsäure — geht in gelöstem Zustande mit in die Aluminatlauge. Während nun aber beim Ausfällen mit Kohlensäure die gelöste Kieselsäure großenteils mit in den Tonerdeniederschlag geht, bleibt sie beim Ausrühren in der Lauge gelöst. Beim Ausfällen mit Kohlensäure kann man den Kieselsäuregehalt kaum unter 0,2% herunterdrücken. Was den Eisengehalt des dargestellten Tonerdehydrats angeht, so sei folgendes erwähnt. Bei gut geleiteter Filtration ist das Tonerdehydrat immer als technisch eisenfrei zu bezeichnen: oft kann man analytisch auch nicht die geringste Spur Eisen nachweisen. Trotzdem wurde bei der Einführung des BAYERschen Verfahrens in der Rigaer Fabrik und bei Gebrüder GIULINI über einen unverhältnismäßig großen Eisengehalt des fertigen Tonerdehydrats geklagt. Es kann sich hier entweder um Eisenrost handeln, der im Anfange des Betriebes sich den Laugen beimengte, solange die eiserne Apparatur noch nicht völlig blank gearbeitet war, oder es handelte sich um Ferroeisen, das aus dem Titaneisen des Bauxits ($FeTiO_3$ = Ilmenit) stammt. Wie erwähnt, hatten diese beiden Fabriken nämlich zunächst keine Calcinieranlage errichtet. Erst beim Calcinieren wird etwa vorhandenes Ferroeisen zu Ferrieisen oxydiert, welch letzteres sicher nicht mit in die alkalische Lauge geht. Im Prinzip des BAYERschen Verfahrens liegt ein Eisengehalt des Tonerdehydrats auf jeden Fall nicht vor, und tatsächlich erhält man nach BAYER ein Tonerdehydrat, das auch den empfindlichsten Ansprüchen an Eisenreinheit des aus ihm dargestellten Aluminiumsulfats genügt.

Die Calcination des so erhaltenen Tonerdehydrats erfolgt in 70 *m* langen Drehrohröfen, in denen sich die Tonerde im Gegenstrom zu den Heizgasen von oben nach unten bewegt. Es müssen wenigstens 1200—1300° erreicht werden, weil sonst die Tonerde nicht „totgebrannt" ist, d. h. sie nimmt beim Lagern an der Luft wieder Wasser auf und wird so unbrauchbar für die Aluminiumelektrolyse. Um die Drehrohröfen wird zweckmäßig eine elektrische Entstäubung angeschlossen (s. Elektrofilter), wobei bei einem Durchsatz von 90 $t/24^h$ etwa 10 *t* trockener Staub abgeschieden werden können, der trockene Staub so für die weitere Fabrikation nutzbar gemacht wird.

Wenden wir uns nun wieder zu der zersetzten Aluminatlauge, die wir verlassen haben, nachdem sie in den Zellenfiltern oder Filterpressen von dem in ihr suspendierten Tonerdehydrat befreit worden war. Sie hat in diesem Zustand eine Konzentration von 21—22° *Bé* und soll nun wieder auf 46° *Bé* gebracht werden, um zum Aufschließen neuer Bauxitmengen zu dienen. Diese Konzentration der Aluminatlauge nimmt man in einer Mehrkörperverdampfanlage vor. Auf der schematischen Anlage (Abb. 102) sind 2 Dreikörperverdampfapparate angedeutet; doch kann man die Körper auch so schalten, daß sie im Double-Effet arbeiten. Die Wirkungsweise der Verdampfanlage ist hier die eines jeden Mehrkörperverdampfapparates, wie sie z. B. aus der Zuckerindustrie bekannt ist; sie ist nicht für die Tonerdeindustrie speziell charakteristisch, und es wird deshalb nicht näher auf sie eingegangen (s. Abdampfen, Bd. I, 1). Die *konz.* Ätznatronlauge läßt man erkalten und eine Zeitlang stehen; aus ihr scheidet sich jetzt der in Lösung gewesene Anteil des $Al_2O_3 \cdot Na_2O \cdot 3\,SiO_2 \cdot 2\,H_2O$ und eine geringe Menge Soda aus, die stets durch die nicht vermeidliche Aufnahme von Kohlensäure entsteht. Von diesen Ausscheidungen trennt man die Lauge durch Abzentrifugieren; erst die so geklärte Lauge fließt in das Reservoir für Natronlauge (die Gefäße zum Absitzenlassen und die Zentrifuge sind auf der Abbildung nicht dargestellt).

Will man trockenes Tonerdehydrat für die Fabrikation von Tonerdesulfat oder von andern Aluminiumsalzen darstellen, so trocknet man das Tonerdehydrat in einer Dampftrockenanlage.

Eine solche Trockenanlage (z. B. eine von der Firma Gebrüder BURBERG in Mettmann konstruierte) ist folgendermaßen eingerichtet: In einem gemauerten Raum sind rechts und links je eine Trockenkammer angebracht, die je 12 Roste zum Auflegen der das feuchte Tonerdehydrat tragenden Bleche enthält. An den beiden Außenseiten sind die schmiedeeisernen Heizschlangen eingebaut, durch die Maschinenabdampf streicht. Die eintretende Luft steigt zwischen den Heizschlangen empor, erwärmt sich hierbei und fällt nun über die mit feuchtem Tonerdehydrat beladenen Bleche herab, wobei sie die feuchten Dämpfe mit sich fortführt. Zwei Ventilatoren, die an dem zentralen Abzugskanal angebracht sind, bewirken, daß ein kräftiger Luftzug durch die ganze Anlage geht.

Trotzdem das BAYER-Verfahren fast überall die Grundlage der Fabrikation bildet, hat es doch verschiedene Nachteile. Ist schon die Trennung des Aluminats vom Rotschlamm durch die Filterpressen ein Vorgang, der viel Handarbeit und genaue Einhaltung von Konzentration und Temperatur erfordert, wenn das Ausfallen der Tonerde nicht schon in der Filteranlage erfolgen soll, ist ferner die Ansammlung des nahezu wertlosen Rotschlammes ein technischer Nachteil des Verfahrens, so ist die Entwässerung des gewonnenen Hydrats bei 1200° erst recht ein Teil der Fabrikation, der größte Sorgfalt verlangt. Die Kosten der Entwässerung sollen ungefähr 16% der Fabrikationsunkosten betragen. Man sucht daher neuerdings durch thermische Zersetzung von Aluminiumsalzen direkt das Oxyd zu gewinnen (vgl. Aluminiumoxyd) oder durch metallurgische Prozesse das Oxyd direkt aus dem Bauxit zu lösen (vgl. HAGLUND-Verfahren). Doch ist bisher, soweit wir wissen, kein Werk im Großbetrieb vorhanden, das Tonerde nicht nach LE CHATELIER oder BAYER gewönne.

c) Verfahren nach PENIAKOFF. Während bei den beiden bis jetzt besprochenen alkalischen Aufschließverfahren das Tonerdehydrat das einzige Produkt oder doch wenigstens das Hauptprodukt des Fabrikationsvorganges ist, haben noch 2 andere Verfahren zur Darstellung von Aluminiumoxydhydrat früher eine Rolle gespielt, bei denen dieses nur eines der Ziele der Fabrikation ist. Diese Verfahren sind das von PENIAKOFF und das von O. SERPEK. Das letztere Verfahren, das die Tonerdeerzeugung mit einer Fabrikation von großer Wichtigkeit, der Ammoniakindustrie, verknüpfen wollte, ist an anderer Stelle ausführlich geschildert (vgl. Aluminiumnitrid). Das Verfahren von PENIAKOFF sei jetzt hier behandelt.

PENIAKOFF verband die Gewinnung der Tonerdeverbindungen mit den wichtigsten Teilen der anorganischen Großindustrie, mit der Darstellung des Natriumsulfats, der Soda und der Salzsäure. Seine Ausgangsmaterialien sind Pyrit, Bauxit und Kochsalz. Pyrit wird mit Bauxit und Natriumsulfat zusammengeschmolzen; es entstehen, etwa nach der Gleichung

$$11\,Al_2O_3 + 2\,FeS_2 + 11\,Na_2SO_4 = 11\,Na_2O \cdot Al_2O_3 + Fe_2O_3 + 15\,SO_2$$

Natriumaluminat, Eisenoxyd und schweflige Säure. Die schweflige Säure wird nach dem HARGREAVESchen Prozeß verwendet, um aus Kochsalz Natriumsulfat und Salzsäure zu gewinnen; die Aluminatlauge wird mit Kohlensäure, die in Kalköfen dargestellt wird, in Tonerdehydrat und Soda zerlegt. Man gewinnt so also dieselben Produkte Sulfat, Soda und Salzsäure (Chlor), die der LEBLANC-Prozeß liefert, außerdem aber noch Tonerdehydrat. Während jedoch dieser Prozeß in seiner Gesamtheit keinen Eingang in die Technik gefunden hat, haben einige Fabriken ihn in die Wirklichkeit übersetzt, soweit die Tonerdefabrikation in Betracht kommt.

An Stelle der teuren Soda das billigere Natriumsulfat zum Aufschließen von Bauxit zu verwenden, mußte ja schon lange als ein lohnendes Problem erscheinen. Und so behandeln denn auch mehrere Patente diesen Gegenstand. In Betracht kommen hier die Patente von LAUR (*D. R. P.* 52726), von MÜLLER (Leopoldshall) (*D. R. P.* 230118), FLEISCHER (*D. R. P.* 62265), CLEMM (*D. R. P.* 180554 und 185030). Ihnen allen gemeinsam ist das Zusammenschmelzen von Bauxit, Natriumsulfat und Kohle, das Auslaugen der Schmelze und die Zerlegung der entstandenen Aluminatlösung. Sie alle leiden darunter, daß beim Zusammenschmelzen der 3 Materialien das Eisen des Bauxits zum Teil in Eisensulfid übergeht, das mit Alkalisulfid zu einer Verbindung etwa von der Formel $Na_2S \cdot 2\,FeS$ zusammentritt. Diese ist im Wasser löslich und verunreinigt so die Aluminatlösung, indem sie ihr

eine tiefdunkle Farbe erteilt. FLEISCHER und MÜLLER suchen diesen Übelstand zu bekämpfen, indem sie der Schmelze Kalk zumischen, um so möglichst alles Eisen als $CaFeS_3$ unlöslich zu machen und eine reine Aluminatlösung zu gewinnen. CLEMM fällt das Tonerdehydrat aus der Aluminatlösung nicht durch Kohlensäure unter Gewinnung von Soda, sondern er leitet schweflige Säure ein, wodurch er neben Tonerdehydrat Natriumthiosulfat gewinnt; oder er zerlegt das Aluminat durch Schwefelwasserstoff in Tonerdehydrat einerseits und Natriumsulfid und Natriumhydrosulfid andererseits. Im *D. R. P.* 244221 wird empfohlen, statt Natriumsulfat z. B. Bariumsulfat und Salzsäure oder Baryt und Calciumchlorid u. s. w. zu nehmen, weil dadurch eine wirklich eisenfreie Bariumaluminatlauge erhalten wird.

Den meisten dieser Verfahren gegenüber bedeutete die Arbeitsweise PENIAKOFFS insofern einen Fortschritt, als es nach ihr wirklich gelang, Aluminatlaugen frei von Alkalieisensulfidverbindungen zu erhalten. Nach PENIAKOFFS Methode (*D. R. P.* 80063 und 93952) ist es möglich, den Schwefelgehalt der Schmelze als schweflige Säure entweichen zu lassen, so daß keine Alkalieisensulfide in der Schmelze entstehen. Dies erreichte PENIAKOFF durch Anwendung des richtigen Mengenverhältnisses von Bauxit, Natriumsulfat und Kohle zueinander. Die Reaktionsgleichung, wie sie PENIAKOFF in seinem Patent aufstellt, ist folgende:

$$2\,(4\,Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3) + 8\,Na_2SO_4 + 5\,C = 16\,NaAlO_2 + 4\,FeO + 5\,CO_2 + 8\,SO_2.$$

Allerdings erreicht man hierbei nie einen so vollständigen Aufschluß der Tonerde wie etwa beim BAYERschen Verfahren. Der Fehler aller Vorgänger PENIAKOFFS war, zu viel Kohle anzuwenden, so daß der Schwefel nicht als SO_2 entweichen konnte, sondern unter dem Einfluß der Reduktionswirkung der Kohle zur Bildung der gefürchteten Sulfide führte.

Die Apparatur des PENIAKOFFschen Verfahrens soll im allgemeinen der der LEBLANC-Sodafabrikation ähnlich sein. In seinem letzten Patent (*D. R. P* 247763) beschreibt PENIAKOFF folgende Anordnung: das Gemisch von Bauxit, Natriumsulfat und Kohle wird in einem rotierenden Ofen geglüht. Die hierbei entweichende schweflige Säure soll auf diese Weise fast die Konzentration erlangen, die man beim Abrösten von Pyriten erreicht. Das so gewonnene schwefligsaure Gas läßt man ebenfalls in einer rotierenden Trommel auf ein Gemisch von Kochsalz und Bauxit einwirken. Hierbei vollzieht sich auch der HARGREAVEsche Prozeß der Natriumsulfatbildung, wobei das im Oxyd vorhandene Eisenoxyd durch Katalyse den Übergang von SO_2 in SO_3 wesentlich beschleunigt. Das erhaltene Gemisch von Bauxit und Natriumsulfat ist nach dem Zusatz von Kohle sofort zu einer neuen Calcination zu verwenden. Der Prozeß stellt sich also als geschlossener Kreislauf dar, dem Kochsalz, Bauxit und Kohle stets zugeführt werden, während man Aluminat, Eisenoxyd und Salzsäure ständig entfernt.

Nach einer im Januar 1927 ausgelegten Patentanmeldung R 62276, 12 m 5, von RHENANIA-KUNHEIM ist sogar jeder Kohlezusatz beim Aufschluß mit Alkalisulfaten überflüssig, wenn man den Aufschluß z. B. im Drehrohrofen in einem Gasstrom von Luft, Feuergasen u. s. w. bei Gegenwart von Wasserdampf bei etwa 1100° vornimmt. Zur Abscheidung der Kieselsäure gibt man Kalkzuschläge, u. zw. so viel, daß auf 1 *Mol.* SiO_2 2 *Mol.* CaO kommen und Calciumorthosilicat entsteht. Etwa 95% der Tonerde sollen so in Aluminat übergeführt werden, das sich aus der porösen, lockeren Masse leicht auslaugen läßt.

Nachdem nun die beiden alkalischen und das PENIAKOFFsche Verfahren zum Aufschluß von Bauxit und zur Gewinnung von Tonerdehydrat daraus besprochen sind, sei hier noch ein kurzer Vergleich der verschiedenen Verfahren, ihrer Vor- und Nachteile und ihrer Verbreitung in der Technik gegeben.

Lange miteinander um den ersten Platz gerungen haben die beiden alkalischen Verfahren. Das pyrogene Verfahren hatte den Vorsprung vor dem nassen, schon vollkommen ausgebildet zu sein, als der nasse Aufschluß erst eingeführt wurde. Es ist auch bei manchen Bauxitsorten mit besonderem Vorteil anzuwenden. So kann der Bihar-Bauxit z. B. nach BAYER nicht rationell aufgeschlossen werden, wohl aber durch die Sodaschmelze. Der Aufschluß des Bauxits ist sonst bei beiden Verfahren ungefähr gleich. Andererseits hat das nasse Verfahren dem pyrogenen gegenüber einige Vorteile. Das BAYERsche Verfahren braucht weniger Brennstoff und weniger Arbeiter. Beim nassen Verfahren gewinnt man ferner ein Tonerdehydrat, das weniger Kieselsäure enthält als das auf pyrogenem Wege dargestellte; doch hat man gelernt, den Kieselsäuregehalt durch besondere Zuschläge wie Kalk u. s. w. auch hier zu ermäßigen. Zudem ist es ein Nachteil des BAYER-Verfahrens, daß der Rotschlamm viel schlechter zu filtrieren ist als beim pyrogenen Aufschluß. Die Qualität des nach beiden alkalischen Verfahren dargestellten Aluminiumsulfats ist

gleich. Man wird je nach Rohstoff und nach örtlichen Verhältnissen bald das eine, bald das andere Verfahren vorziehen oder aber eine Kombination beider Methoden.

Das PENIAKOFFsche Verfahren ist nur dann ausführbar, wenn reichlich billiger Brennstoff zur Verfügung steht. Das SERPEK-Verfahren ist vorläufig daran gescheitert, daß kein Ofenmaterial für die hohen Temperaturen gefunden wurde. Andererseits setzt man einige Hoffnung auf verschiedene neue Verfahren wie das von BLANC, von PEDERSEN und vor allem von HAGLUND. Besonders die letzten beiden haben den Vorteil, daß sie auch von minderwertigem Bauxit ausgehen können (vgl. Aluminiumoxyd).

Eigenschaften. Ebenso wie das Aluminiumoxyd zeigt auch das Aluminiumoxydhydrat verschiedene Eigenschaften, je nach seiner Entstehungsart, so daß man von mehreren Modifikationen sprechen kann. Wird das Aluminiumhydroxyd durch Ammoniak aus seinen Salzen gefällt, so entsteht zunächst eine in Säuren verhältnismäßig leichtlösliche, gallertartige, amorphe Masse. Diese unbeständige Form geht allmählich in die unlösliche, beständige Form über, wobei sich das Aluminiumoxydhydrat zunächst in eine gummiähnliche Masse, dann in ein weißes Pulver verwandelt. Die schwerlösliche Modifikation entsteht auch, wenn schwachgeglühtes Aluminiumoxyd Wasser aufnimmt. Durch starke Erhitzung verliert Tonerdehydrat seine 3 *Mol.* Wasser und geht in Aluminiumoxyd über (vgl. Abschnitt über Aluminiumoxyd).

Das in Wasser nur schwer lösliche Aluminiumoxydhydrat löst sich in Säuren und Alkalien. Es ist also ein Körper von amphoterer Reaktion, d. h. es kann als Säure und als Base reagieren. Doch ist es sowohl eine schwache Säure wie eine schwache Base; letzteres ist der Grund für die starke hydrolytische Spaltung der Aluminiumsalze.

Aluminiumhydroxyd bildet ähnlich wie Chrom-, Eisen- und Zinnhydroxyd mit vielen Farbstoffen unlösliche gefärbte Verbindungen, sog. Lacke. Auf der Entstehung dieser Lacke beruht die technische Anwendung der Aluminiumsalze in der Färberei (vgl. Abschnitt über Alaune).

Verwendung. Aluminiumhydroxyd wird als solches in der Technik wenig verkauft. Es soll nach *D. R. P.* 409781 ausgezeichnet verwendbar sein für die Abscheidung von hydroxylhaltigen Körpern wie Alkoholen, Phenolen u. s. w. aus Gemischen dieser Stoffe mit Kohlenwasserstoffen, Äthern, Estern u. s. w. Für diesen Zweck wird es in Stücke gepreßt und durch Erhitzen auf 400—700° aktiviert. Daß es Zwischenprodukt für die Darstellung von Aluminiumoxyd und Aluminiumsulfat ist, wurde schon am Anfang des Abschnittes erwähnt. Als solches wird es in sehr großer Menge dargestellt. Es findet ferner noch Anwendung zur Darstellung einiger Aluminiumsalze. Hierfür wird das Aluminiumhydroxyd in der betreffenden Säure gelöst, falls man nicht vorzieht, das Salz durch doppelte Umsetzung mit Aluminiumsulfat zu gewinnen. Hingewiesen sei noch auf die Verwendung von Aluminiumhydroxyd für katalytische Reaktionen. Vgl. W. IPATIEW, Tonerde als Katalysator in der organischen Chemie. (Russisch.) Leningrad 1927.

Im Anschluß an das Aluminiumhydroxyd sei noch die sog. kolloidale Tonerde erwähnt. Die kolloidale Tonerde stellt man durch Fällen einer Aluminiumsulfatlösung mit Ammoniak oder Soda dar; sie wird mit einem Gehalt von 10% Al_2O_3 in den Handel gebracht. Die *D.R.P.* 93, 1650, 2248 und 6713 von LÖWIG beschäftigen sich mit der Gewinnung von kolloidalem Tonerdehydrat aus Aluminaten bei gleichzeitiger Nutzbarmachung des Ätznatrons. Früher verwendete man sie beim Klären der Säfte in der Zuckerindustrie. Jetzt wird sie noch zur Darstellung von Aluminiumoxalat und saurem Aluminiumsulfit gebraucht.

*12. **Aluminiumrhodanid,*** $Al(CN)S_3$.

Zur Darstellung von Aluminiumrhodanid geht man von einer wässerigen Aluminiumsulfatlösung aus. Diese wird mit einer ziemlich *konz.* Lösung von Rhodanbarium oder Rhodancalcium versetzt; darauf trennt man die entstandene Rhodanaluminiumlösung von dem ausgefallenen Bariumsulfat oder Calciumsulfat durch Abfiltrieren in einer Filterpresse. Es ist von Wichtigkeit, daß man ein durchaus eisenfreies Aluminiumsulfat benutzt und während der Fabrikation jeden Kontakt mit eiserner Apparatur vermeidet, da schon die geringsten Spuren Eisen mit Rhodansalz die bekannte tiefrote Färbung hervorrufen, die das Produkt gänzlich unverkäuflich machen würde. Das Aluminiumrhodanid kommt als wässerige Lösung von 19—20° *Bé* in den Handel. Man hat durch Auflösen von Aluminiumhydroxyd

in Rhodanaluminiumlösung basische Salze hergestellt. Ein derartiges Produkt, das getrocknet werden kann und sich darnach wieder unverändert in Wasser löst, hat die Zusammensetzung $Al_6(CNS)_2(OH)_{16}$ und wurde von HAUFF in Feuerbach eingeführt (*D. R. P.* 42682).

Das normale Aluminiumrhodanid hinterbleibt als gummiartige Masse, wenn man seiner wässerigen Lösung durch Verdunsten über *konz.* Schwefelsäure das Wasser entzieht. Dampft man die wässerige Lösung aber auf dem Wasserbad zur Trockne, so entweicht *HSCN*, und man erhält eine basische Verbindung in gelben Flocken. Die in den technischen Sorten von Aluminiumrhodanid häufig vorhandene geringe Menge Eisenrhodanid läßt sich durch Ausschütteln mit Äther entfernen; doch ist auch Aluminiumrhodanid im Äther etwas löslich.

In der Technik wird das Aluminiumrhodanid als Beize beim Alizarindruck verwendet; infolge der Empfindlichkeit der Eisenrhodanreaktion ist man bei der Verwendung von Rhodanaluminium sicher, falls die rote Farbe fehlt, ein vollkommen eisenfreies Beizmittel zu benutzen.

13. ***Aluminiumsilicate*** s. unter Ton und Permutit.

14. ***Aluminiumsulfat,*** $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\,H_2O$. Aluminiumsulfat kann heutzutage nach 2 verschiedenen Verfahren dargestellt werden. Entweder löst man das durch den alkalischen Aufschluß gewonnene reine Tonerdehydrat in Schwefelsäure, oder man gewinnt das Aluminiumsulfat durch direkte Einwirkung von Schwefelsäure auf ein tonerdehaltiges Material. Die saure Arbeitsweise ist schon ausführlich unter „Aluminiumoxyd" im Rahmen der Betrachtungen über Tonaufschluß überhaupt behandelt, doch sei das Grundsätzliche beim sauren Aufschluß von Bauxit hier noch kurz erwähnt, obgleich ungefähr die gleichen Verhältnisse vorliegen.

Als Rohstoffe kommen bei diesem Verfahren Ton und andere Silicate und Bauxit zur Anwendung. Die Verarbeitung von Bauxit ist etwa die folgende: man geht von einem „weißen" Bauxit aus, welcher im Gegensatz zu den „roten" Bauxiten weniger Eisen, aber mehr Kieselsäure enthält. Gewöhnlich verlangt man von den weißen Bauxiten, die nach dem sauren Verfahren aufgeschlossen werden sollen, daß sie nicht mehr als 3% Eisenoxyd enthalten (BRONN, *Ztschr. angew. Chem.* 14, 848 [1901]). Der feingepulverte Bauxit wird in gußeisernen Kesseln, die mit Bleiplatten ausgekleidet sind, mit der Säure übergossen; ältere Werke arbeiten auch noch in hölzernen, mit Blei ausgekleideten Bottichen. Man nimmt im allgemeinen an, daß umsoweniger Eisen mit in Lösung geht, je konzentriertere Säure man anwendet. Die Ausbeute an gelöster Tonerde wird durch möglichst intensives Rühren erhöht. Deshalb setzt man gewöhnlich ein mechanisches Rührwerk in den Kessel ein. Man kann, anstatt ein mechanisches Rührwerk anzuwenden, auch Luft einblasen, um Bauxit und Säure tüchtig durchzumischen. Auch sorgt man für gute Ventilation, da besonders im Beginn des Aufschließens die in der verwendeten Kammersäure stets gelösten salpetrigen Gase entweichen. Die Aufschließung irischer und amerikanischer Bauxite erfordert weniger Zeit als die der französischen; bei den französischen braucht die Reaktion oft mehrere Tage zu ihrer Vollendung. Man läßt nun die Lösung von dem unzersetzten Rückstande ab, klärt durch Absitzenlassen und dampft dann die meist stark saure Lösung, die man mit überschüssigem Tonerdehydrat neutralisieren kann, in Bleipfannen zur Krystallisation ein.

Handelt es sich um große Anlagen, so kann man zweckmäßig nach dem Verfahren der DORR G. M. B. H., Berlin, nach dem DORR-Gegenstrom-Dekantations-Verfahren arbeiten, wobei z. B. aus 25 *t* Bauxit mit 50% Al_2O_3, 59 *t* H_2SO_4 50 *Bé* in 24^h eine 90^0 warme $Al_2(SO_4)_3$-Lauge von $35-38^0$ *Bé* (41,9 *t* entsprechen 49% d. Th.) entsteht.

Das so gewonnene Aluminiumsulfat ist aber immer ziemlich stark eisenhaltig und für viele Zwecke, z. B. für das Leimen von besseren Papiersorten, geschweige denn für irgend eine Verwendung in der Färberei, durchaus unbrauchbar. Es ist immer das Problem des sauren Aufschließverfahrens gewesen, eine gute Methode zur Enteisenung der Aluminiumsulfatlaugen zu finden, und eine große Anzahl von

Patenten behandelt diesen Gegenstand. Und daß es eigentlich nie gelungen ist, eine durchaus befriedigende Enteisenungsmethode zu finden, das ist einer der Hauptgründe für das immer weitere Vordringen des alkalischen Verfahrens geworden.

Die Hauptschwierigkeit der Gewinnung eines eisenfreien Aluminiumsulfats liegt nämlich darin, daß alle Verfahren der Enteisenung eine weitgehende Verdünnung der Aluminiumsulfatlauge mit Wasser verlangen. Das spätere Verdampfen dieses Wassers bedingt dann einen hohen Kostenaufwand für Brennstoff. Zur Entfernung des Eisens werden am meisten wohl folgende Methoden angewendet.

Das Eisen wird aus der Aluminiumsulfatlösung durch Zusatz von Ferrocyancalcium als Berlinerblau gefällt. Um dies vollständig zu erreichen, muß alles Eisen als Ferrisalz zugegen sein; etwaiges Ferrosalz wird also durch Zusatz von Chlorkalklösung vor der Fällung oxydiert. Das Berlinerblau wird nach längerem Stehen abfiltriert und entweder als solches benutzt oder durch Behandlung mit Ätzkalk wieder in Ferrocyancalcium übergeführt.

Aus einer neutralen Aluminiumsulfatlösung läßt sich das Eisensulfat auch durch Zusatz von Calciumsulfid entfernen. Durch doppelte Umsetzung fallen dabei Eisensulfid und Calciumsulfat aus. Die Lösung darf aber keinesfalls sauer sein, da Calciumsulfid in diesem Falle von der Schwefelsäure zu Schwefelwasserstoff und Gips umgesetzt würde, ohne Eisensulfid bilden zu können.

Nach CHADWICK und KYNASTON (*D. R. P.* 11137) läßt sich ziemlich eisenfreies Aluminiumsulfat dadurch erhalten, daß man den Bauxit vor dem Aufschluß mit Schwefelsäure 8—10 Tage lang mit einem Gemisch von Salzsäure und Oxalsäure durchgerührt stehen läßt. Hierbei geht das Eisenoxyd größtenteils in lösliches Eisenoxalat über. Die anwesende Salzsäure verhindert ein Ausfallen des Calciumoxalates. Man filtriert die Lösung dann vom Bauxit ab und wäscht diesen bis zum Verschwinden der Oxalsäurereaktion aus. Der Bauxit kommt nun zur Auflösung in Schwefelsäure, während die Lösung mit mehr Kalk versetzt wird, wodurch nach einigen Tagen alle Oxalsäure als oxalsaures Calcium ausgefallen ist; aus diesem wird die Oxalsäure durch Schwefelsäure regeneriert. Das Verfahren ist wohl ohne technisches Interesse.

Man kann ferner aus der verschiedenen hydrolytischen Spaltbarkeit für Zwecke der Enteisenung Nutzen ziehen, da sich einerseits basisches Aluminiumsulfat aus ferrosalzhaltigen Lösungen abscheiden läßt und andererseits basisches Ferrisulfat aus Aluminiumsulfatlösungen.

Den ersten Weg, nämlich die Abscheidung von basischem Aluminiumsulfat nach vorheriger Reduktion der Eisensalze, gehen folgende Patente.

Nach dem *D. R. P.* 429717 der *I. G.* wird Ton mit Salzsäure aufgeschlossen und die so erhaltene Lösung mit einer bestimmten Menge Sulfat umgesetzt. Durch Hinzufügen einer zur vollständigen Fällung ungenügenden Menge an Alkalien, NH_3 oder Ammonsalzen wird basisches Aluminiumsulfat ausgefällt, das sich gut filtrieren und waschen läßt. Nimmt man die Fällung nach erfolgter Reduktion vor, so soll man einen eisenfreien Niederschlag erhalten. Ähnliche Wege geht die *D. P. a.* P 51296 12 m 7 von PATROUILLEAU und S. A. ALUMINE ET DÉRIVÉS. Hiernach wird die Aluminiumsulfatlösung so lange mit Eisenpulver behandelt, bis sowohl alles Eisensalz reduziert als auch noch Eisenpulver als Ferrosulfat in Lösung gegangen ist. Die hierzu nötige Säure wird dem Aluminiumsulfat entzogen; es entsteht dadurch also eine basische Lösung. Diese Basizität kann durch Zusatz von $Al(OH)_3$, basischem Aluminiumsulfat oder auch Soda noch erhöht werden. Verdünnt man die so erhaltene Lösung sehr stark, so fällt ein eisenfreies basisches Aluminiumsulfat aus. In diesem Zusammenhang sei auch noch das *D. R. P.* 167419 erwähnt, nach dem gleichfalls basisches Sulfat erhalten wird, das durch Aufschluß mit weniger Schwefelsäure hergestellt wird, als zum vollständigen Aufschluß nötig wäre. Dieses Sulfat läßt sich bei bestimmter Konzentration zur Abscheidung bringen. Im *D. R. P.* 448848 der *I. G.* wird derart verfahren, daß man die wässerige Lösung von Aluminiumsulfat auf höhere Temperaturen unter Druck erhitzt, wobei das *Fe* als $Fe(OH)_3$ oder als basisches *Fe*-Salz ausgeschieden wird.

Umgekehrt bezwecken die folgenden Verfahren, das Eisen als basisches Ferrisulfat aus der Aluminiumsulfatlösung abzuscheiden.

H. FRISCHER will in seinem *D. R. P.* 317633 dies dadurch erreichen, daß er das Eisen durch Zugabe von BaS reduziert und die frei werdende Säure durch Bildung von $BaSO_4$ abstumpft. Durch Oxydation mit BaO_2 soll dann quantitativ basisches Ferrisalz gefällt werden:

$$2FeSO_4 + BaO_2 + 2H_2O = Fe_2(OH)_4SO_4 + BaSO_4.$$

Nach dem *F. P.* 577422 und *Zus.-P.* (Nr. 28821) von L. G. PATROUILLEAU & S. A. ALUMINE ET DÉRIVÉS kann man Eisen als basisches Ferrisulfat fällen, wenn man die Lösungen mit Luft, anodischem Sauerstoff, H_2O_2, PbO_2, MnO_2 u. s. w. behandelt. Auch fällt aus nicht zu *konz.* Lösung gleichzeitig TiO_2 mit. Die Eisenreste, die kolloidal in der Lösung bleiben, soll man durch leicht dissoziierende Salze wie Bleicarbonat infolge der sich entwickelnden Kohlensäure ausfällen können.

Ähnlich arbeitet das *D. R. P.* 432 558 von Aussig. Zur Vermeidung der großen Mengen an Fällungsmitteln wird vorgeschlagen, die Fällung in Lösungen vorzunehmen, die eine bestimmte Basizität besitzen ($Al_2O_3 : SO_3 = 1 : 2-3$). Außerdem soll es vorteilhaft sein, nicht die Peroxyde in die Lösung einzutragen, sondern die Lösung durch ruhende Schichten von den Dioxydhydraten von *Mn, Pb* zu filtrieren, welche durch Waschen mit verdünnter Säure leicht wieder zu regenerieren sind.

Außer diesen Verfahren existieren noch viele andere, durch Patente geschützte Arbeitsweisen, die nur aufgezählt sein mögen: Entfernen des Eisens vermittels arseniger Säure (*E. P.* 4078, *D. R. P.* 14185); Entfernen von Ferrieisen durch Bleioxyd als Eisenplumbat (*D. R. P.* 19218); Fällung des Eisens durch Mangandioxyd (*D. R. P.* 21256); Fällen des Eisens mit Zinnsäure und Antimonsäure (*D. R. P.* 23375); elektrolytische Abscheidung des Eisens an eisernen oder kupfernen Kathoden (*D. R. P.* 25777) sowie Aluminiumanoden (*D. R. P.* 379 512); Gewinnung eines eisenfreien Aluminiumsulfats durch Anwenden eines großen Überschusses von Schwefelsäure beim Auflösen des Bauxits (*D. R. P.* 232 563) und Umlösen des auskrystallisierten Aluminiumsulfats aus heißer Schwefelsäure; Fällung des Eisenoxyds durch die Tonerde einer nach dem Auflösen neu zugegebenen Menge Bauxit (*D. R. P.* 55419).

Schließlich wurde von F. Wirth (*Ztschr. angew. Chem.* **1913**, 83) vorgeschlagen, das in Lösung befindliche Eisen in Ferrosulfat überzuführen und die Krystallisation in einer reduzierenden Atmosphäre vorzunehmen, wobei reines eisenfreies Aluminiumsulfat erhalten wird.

Ein Patent (*D. R. P.* 23493) sucht nicht das Eisenoxyd zu entfernen, sondern will dessen schädliche Wirkung etwa für das Aussehen des mit ihm geleimten Papiers dadurch verhindern, daß es alles Ferrisalz durch Schwefelwasserstoff zu Ferrosalz reduziert und dieses durch Zusatz von Magnesiumsulfat in $FeMg(SO_4)_2$ überführt. Der Eisengehalt dieses Doppelsalzes soll im geleimten Papier nicht in Ferrieisen übergehen; es soll sich das Papier also nicht gelb färben.

Auch versuchte man dadurch zu einem eisenfreien Aluminiumsulfat zu gelangen, daß man die Aluminiumsulfatlauge nicht bis zur vollständigen Krystallisation eindampfte, sondern schon früher aufhörte und die ausgeschiedenen Krystalle von der Mutterlauge, die alles Eisen enthalten sollte, abzentrifugierte. Hier ist ein Patent von Bock (*D. R. P.* 131 314) zu erwähnen, welches diese Reinigungsweise dadurch zu vervollkommnen sucht, daß man Krystalle in bewegten Krystallisationswannen erzeugt. Diese Krystalle halten beim Abzentrifugieren weniger Mutterlauge fest und werden dadurch reiner. Bock bezeichnet diesen Vorgang als „Krystallisation in Bewegung“, s. auch Krystallisationsapparate.

Ton und andere leicht angreifbare Silicate, wie Leucit, Sodalith und Nephelin, wurden und werden noch in großem Maßstab aufgeschlossen. (Vgl. auch die Angaben unter „Aluminiumoxyd“ und die Tabelle S. 266). Hier soll der Vollständigkeit halber nur auf die Arbeit von H. Kassler (*Chem.-Ztg.* **1926**, 50) hingewiesen werden, der Tonerdesilicate durch Behandeln mit Sodalösung unter Druck derart verändern will, daß bei der nachherigen Behandlung des abfiltrierten Tones die Gesamtmenge der Tonerde mit Schwefelsäure in Lösung gebracht werden kann. Nach Pochin (*Chemische Ind.* **3**, 381 [1880]), Kynaston (vgl. auch Laurs *F. P.* 105 921) läßt man das Einwirkungsprodukt von Schwefelsäure auf das Silicat, ohne mit Wasser zu verdünnen, erstarren; dieses so gewonnene Produkt ist die „rohe schwefelsaure Tonerde“ des Handels oder Alumcakes. Sie enthält 10–12% Al_2O_3 als Sulfat, im übrigen ziemlich viel Eisen, Kieselsäure und unzersetztes Silicat. Sie wird in großem Umfang zur Klärung von organisch verunreinigten Fabrikabwassern benutzt.

Ein kurzer Rückblick auf die angeführten Patente zeigt, daß die Enteisenung die Hauptschwierigkeit darstellt. Nach unserer Meinung wird nach den sauren Verfahren eine Freiheit von Eisen nur umständlich und dann auch nicht so sicher wie bei alkalischen Verfahren erreicht. Dafür ist der Vorteil, leicht kieselsäurefreie Lösungen im allgemeinen zu erhalten, zu betonen. Am vorteilhaftesten würden daher die Verfahren arbeiten, welche die durch saures Aufschließen erhaltenen Salze alkalisch weiterverarbeiten; doch erhöht dieser Weg die Herstellungskosten.

Alle besseren Sorten Tonerdesulfat aber werden durch Auflösen von Tonerdehydrat in Schwefelsäure hergestellt. Betreffs der Fabrikation des Tonerdehydrats vergleiche man den Abschnitt über Aluminiumhydroxyd.

Man gibt zu dem aus den Filterpressen herausgenommenen Tonerdehydrat soviel Wasser, daß sein Wassergehalt mit dem der Schwefelsäure zusammen ausreicht, um die 18 *Mol.* Krystallwasser des Aluminiumsulfats zu liefern. Die Operation wird in einem großen kupfernen Kessel vorgenommen, der von einem Dampfmantel zum Anheizen umgeben ist. Dieser Kessel enthält die berechnete Menge, die durch die Dampfheizung auf 100° erhitzt wird. Die Reaktion von Tonerdehydrat und Schwefelsäure ist sehr heftig und mit großer Wasserdampfentwicklung verbunden. Das vollständige Absättigen der Säure wird am besten durch Indicatoren kontrolliert.

Man verwendet natürlich möglichst eisenfreie Schwefelsäure, wie sie aus den hinteren Kammern geliefert wird. Der etwa vorhandene Eisengehalt des Aluminiumsulfats stammt heutzutage größtenteils aus der Schwefelsäure, nicht aus dem Tonerdehydrat. Ist die Säure mit Tonerde gesättigt, so läßt man die dickflüssige, heiße Lösung durch Röhren in den Gießraum laufen. Man gießt das Aluminiumsulfat in flache, mit Blei ausgeschlagene Kasten und läßt es in diesen unter beständigem Umschaufeln erstarren; so erhält man es in groben Brocken, die in einem Desintegrator zu etwa haselnußgroßen Stücken zerschlagen und dann in Säcke verpackt werden. Man gießt es aber auch in Formen von der Gestalt eines Mühlsteins und bringt es in dieser Form in den Handel.

In den *D. R. P.* 354 328 und 367 134 der VER. ALUMINIUMWERKE A.-G. und W. FULDA ist vorgeschlagen, Ammoniumsulfat mit Tonerdehydrat auf 300° zu erhitzen, wobei unter Abspaltung von Ammoniak Aluminiumsulfat entsteht. Das Ammoniak soll dann in bekannter Weise mit Gips und CO_2 wieder in Ammoniumsulfat verwandelt werden. Das Verfahren dürfte ohne Interesse sein, wegen der Verluste an Ammoniak. Tonerdehydrat, nach dem Sodaschmelzverfahren gewonnen, gab nach JURISCH, l. c., S. 60 ein Tonerdesulfat folgender Zusammensetzung: Al_2O_3 14,50 %, SO_3 33,70 %, Na_2SO_4 0,60 %, Fe_2O_3 0,02 %, Unlösliches 0,50 %, H_2O 50,68 %.

Die Zusammensetzung des Aluminiumsulfates aus Tonerdehydrat nach dem pyrogenen und nach dem BAYER-Verfahren ist in bezug auf Eisen etwa gleich und liegt bei sorgfältigem Arbeiten noch unter der von JURISCH angegebenen Zahl. Das nach dem 2. Verfahren hergestellte Sulfat enthält weniger Unlösliches. Das als „Unlösliches" Bezeichnete ist entweder Kieselsäure oder basisches Aluminiumsulfat, das beim Übersättigen der Schwefelsäure mit Tonerdehydrat entsteht. Doch stellen die Fabriken außer dieser besten Ware auch eine Sekundaware her. Zu dieser benutzen sie Tonerdehydrat, das aus einer schlecht filtrierten oder sonst irgendwie mißratenen Aluminatlauge stammt, und verwenden auch unreinere Schwefelsäure. Diese Sekundaware hat etwas gelbliche Färbung; sie wird ganz unverpackt in groben Stücken waggonweise versendet.

Das Aluminiumsulfat krystallisiert mit 18 H_2O; außer dieser Form sind noch verschiedene andere Hydrate beschrieben worden, deren Existenz aber teilweise nicht ganz sicher ist. Eine wässerige Lösung von Aluminiumsulfat ist hydrolytisch gespalten; sie reagiert deshalb sauer. Aluminiumsulfat ist in Wasser leicht löslich; 100 Tl. Wasser lösen bei 0° 86,8 Tl., bei 100° 1132,0 Tl. $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\,H_2O$. Es ist also bei 0° etwa 20mal, bei 100° etwa 4mal leichter löslich als $KAl(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$. Auf der so viel größeren Löslichkeit des Aluminiumsulfats gegenüber dem Kalialaun beruht die Schwierigkeit der Gewinnung reinen Aluminiumsulfats aus etwas Eisensulfat enthaltenden Laugen. Das wasserfreie Aluminiumsulfat zerfällt beim Glühen in Schwefeltrioxyd und Aluminiumoxyd.

Das Aluminiumsulfat hat ein sehr vielseitiges Anwendungsgebiet. In Amerika wurden 284 700 *t* im Jahre 1924 verbraucht, davon 60 % für die Wasserreinigung und 35 % für die Papierleimung (*Chemische Ind.* **1927**, 261). Man setzt zu dem Papierbrei eine Lösung von Harzseife und eine Aluminiumsulfatlösung; durch Umsetzung entsteht in der Papiermasse aus dem harzsauren Natrium und dem Aluminiumsulfat harzsaures Aluminium, welches die einzelnen Papierfasern zusammenklebt. Da man auf 100 *kg* Papiermasse etwa 4 *kg* Aluminiumsulfat anwendet (BRONN, l. c., S. 849), und da fast alle Papiersorten, Schreibpapier, Zeitungspapier, Packpapier u. s. w., geleimt werden, ist der Verbrauch an Aluminiumsulfat hierfür außerordentlich groß. Die Anforderungen, die diese Verwendung an die Reinheit des Aluminiumsulfats stellt, betreffen eigentlich nur den Eisengehalt; denn ein Gehalt von einigen Zehnteln Prozent freier Schwefelsäure schadet nichts, ebensowenig wie die Anwesenheit von Kieselsäure. Eisen dagegen macht sich von 0,2 % Gehalt an unangenehm bemerkbar, indem das Papier eine gelbliche Farbe bekommt; falls das Eisen als Oxydul anwesend ist, so tritt diese Erscheinung erst ein, wenn das Papier dem Sonnenlicht ausgesetzt war. Aluminiumsulfat mit mehr als 0,2—0,3 % Eisen ist für gute weiße Papiere nicht mehr verwendbar; man leimt mit solchen Sorten Aluminiumsulfat farbige Papiere und Packpapiere.

Die höchste Anforderung an Eisenreinheit stellt die Verwendung des Aluminiumsulfats in der Färberei, in der es als Beize zur Fixierung des Alizarins und ähnlicher Farbstoffe auf Wolle benutzt wird. Hierbei ändert schon ein Gehalt von

weniger als 0,01 % Eisen die Nuance des Farbstoffes oft sehr erheblich. Auf diesem Gebiet also kommen nur ganz reine Sorten Aluminiumsulfat in Betracht, und hier hat auch der Alaun am längsten seine Position gehalten. Nicht ganz so große Ansprüche wie die Färberei stellt die Weißgerberei an die Reinheit des Aluminiumsulfats. Doch hat das Aluminiumsulfat auch auf diesem Gebiet den Alaun nur langsam verdrängen können, da ja lange Jahre unter dem Namen „Aluminiumsulfat" auch Produkte mit recht großem Eisengehalt auf den Markt kamen und so oft dem Gerber die Felle verdarben. Ferner wird Aluminiumsulfat als Saatgutbeize, zum Desodorieren von Mineralölen, zur Gewinnung von Glycerin aus Seifenlaugen, zur Herstellung von Satinweiß und Farblacken benutzt. Schließlich ist Aluminiumsulfat das Ausgangsmaterial für die Darstellung vieler Aluminiumsalze, die man aus ihm durch doppelte Umsetzung mit dem betreffenden Bleisalz darstellt. Im Handel sind zwei in bezug auf den Tonerdegehalt verschiedene Sorten Aluminiumsulfate, *a)* sog. normales Sulfat mit 14–15% Tonerde und *b)* konzentriertes mit 17–18% Tonerde. Wegen Frachtersparnis, die man beim Versand des letzteren Produktes hat, gewinnt dieses mehr und mehr an Bedeutung.

*15. **Aluminiumsulfid,*** Al_2S_3, *Schmelzp.* 1100° (*Chem. Ztrbl.* **1926**, I, 2502), soll in einer schwarzen amorphen und einer gelben krystallinischen Modifikation existieren. Es entsteht beim Überleiten von Schwefeldampf über glühendes Aluminium (über die Gefährlichkeit der Einwirkung von Aluminium auf Schwefel unter Verwendung einer Thermitzündkirsche vgl. *Ztschr. angew. Chem.* **40**, 809 [1927]) durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Aluminiumsulfat (*D. R. P.* 79781) oder Tonerde, vgl. auch die *D. R. P.* 80944, 86523, 87898, 88840, 89143, 94845, woselbst Alkali- bzw. Erdalkali-aluminiumdoppelsulfide beschrieben sind. Man glaubte s. Z. aus Aluminiumsulfid durch Elektrolyse metallisches Aluminium gewinnen zu können, u. zw. mit geringerem Energieaufwand als aus Aluminiumoxyd. Die Versuche führten aber nicht zum gewünschten Ergebnis. Neuerdings hat Aluminiumsulfid wieder Interesse als Zwischenprodukt bei der thermischen Herstellung von reinem Aluminiumoxyd aus Bauxit nach dem Verfahren von HAGLUND (s. S. 283). Aluminiumsulfid löst Aluminiumoxyd auf und zerfällt mit Wasser in Al_2O_3 und H_2S.

*16. **Aluminiumsulfit*** s. Schwefeldioxyd.

Wirtschaftliches. Die nachstehend aufgeführten Zahlen sind den „Monatlichen Nachweisen über den auswärtigen Handel Deutschlands", u. zw. den Warengruppen 298, 298a, 298b und 298c entnommen.

298. Ammoniak-, Kali-, Natron-, Tonerdealaun, schwefelsaure und schwefligsaure Tonerde, künstlicher Eisstein u. s. w. Von 1914 ab auch gereinigter Bauxit.

298a. Ammoniak-, Kali-, Natron-, Tonerdealaun. Von 1912 ab auch essigsaure, künstliche Tonerde, künstliches Tonerdehydrat, künstlicher Eisstein u. s. w.

298b. Schwefelsaure und schwefligsaure Tonerde.

298c. Künstliche Tonerde, Tonerdehydrat, künstlicher Eisstein u. s. w.

	298		298a		298b		298c	
	Einfuhr		Ausfuhr					
	t	Wert 1000 M.	*t*	Wert 1000 M.	*t*	Wert 1000 M.	*t*	Wert 1000 M.
1911	782	282	1 211	177	30 107	2 904	9373	1877
1912	780	231	19 296	3 764	32 420	3 017	–	–
1913	693	216	24 733	5 231	31 771	2 421	–	–
1914	390[1]	142[1]	–	–	–	–	–	–
1915–1919[2] .	–	–	–	–	–	–	–	–
1920	94	–	2 515	11 021	–	–	–	–
1921	–	–	30 818[3]	122 109[3]	–	–	–	–
1922	572	21 240	37 383	2 052 831	34 264	2 307 630	–	–
1923	1558	–	19 236	–	9 277	–	–	–
1924	1093	142	16 578	4 332	6 208	738	–	–
1925	404	55	43 700	12 529	28 622	3 060	–	–
1926	6506	881	37 946	11 130	26 236	2 516	–	–
1927	1780	289	26 243	7 019	15 987[4]	1 444[4]	–	–

[1] Januar–Juni. – [2] Keine Zahlen. – [3] Mai–Dezember. – [4] Januar–Juli.

In den Vereinigten Staaten von Amerika wurden im Jahre 1925 Aluminiumverbindungen im Werte von 11,56 Million. $ produziert.

Produktion im Jahre 1926:

	short t	1000 $
Ammoniumalaun	4 560	276
Natriumalaun	16 740	954
Tonerde für Salze	3 910	288
Aluminiumchlorid wasserfrei und Hydrat	16 750	3 563
Aluminiumsulfat, technisch	314 680	7 510
„ eisenfrei	16 160	557
Andere Aluminiumverbindungen	895	54
	373 695	13 202

Literatur: FLUSIN, L'industrie de l'aluminium (La houille blanche **10**, 263 ff [1911]). – M. FEIGENSOHN, *Chem.-Ztg.* **29**, 783 [1905]. – JÜNEMANN, Fabrikation des Alauns. [1882]. – JURISCH, Fabrikation der schwefelsauren Tonerde [1894.] – KAUFFMANN, Vierzig Jahre Geschichte der Firma OTTO KAUFFMANN [1912]. – F. RUSS, *Ztschr. angew. Chem.* **1910**, 943; *Österr. Chemiker-Ztg.* **1910**, 222. – *Bräuer d'Ans* I, 3; II, 2. – WILH. MOLDENHAUER, Die Reaktionen des freien Stickstoffs. Berlin 1920. – O. LANGE, Chemisch-technische Vorschriften. 3. Aufl., 1923, Bd. I, S. 563 ff. – A. BERGE, Fabrikation der Tonerde. 2. Aufl., Halle 1926. – DEBAR, Die Aluminiumindustrie. 2. Aufl., Braunschweig 1925. – H. HILLER, Laboratoriumsbuch für die Tonerde- und Aluminiumindustrie. Halle 1922. – ANDERSON, The Metallurgy of Aluminium and Aluminium Alloys. New York 1925. – C. S. TILLEY, R. W. MILLAR AND O. C. RALSTON: Acid Processes for the extraction of Alumina. Washington, Government Printing Office Bulletin 267. – O. C. RALSTON, Anhydrous Aluminiumchloride. Washington 1923. Government Printing Office. Technical Paper 321. – I. M. HILL, Bauxite and Aluminium in 1925. Washington 1926. Government Printing Office. – RUMBOLD, Bauxite and Aluminium. London 1925. – 100 Jahre Aluminium. *Ztschr. Metallkunde*, Heft 1, **1927**. – V. GERBER, Beiträge zur Kenntnis der Verarbeitung von Ton auf Tonerde. Dissertation Karlsruhe.

E. Baerwind und *F. Gewecke.*

Aluminothermie. Hierunter versteht man die von Dr. HANS GOLDSCHMIDT, Essen-Ruhr, im Jahre 1894 erfundene Thermitreaktion (auch GOLDSCHMIDTsche Reaktion genannt), welche nach seiner eigenen Definition darin besteht, daß ein oder mehrere reduzierend wirkende Metalle oder Metallegierungen auf eine Metallverbindung derart einwirken, daß das Gemisch, an einer Stelle zur Entzündung gebracht, von selbst unter Erzeugung hoher Temperaturen weiterbrennt, wobei sich unter völliger Oxydation des aktiven Elements das reduzierte Metall als einheitlicher Regulus abscheidet und sich eine flüssige Schlacke bildet. Das Charakteristische an der Reaktion ist, daß die Umsetzung vor sich geht, ohne daß das gesamte Gemisch durch äußere Wärmezufuhr auf die Reaktionstemperatur gebracht wird. Als Reduktionsmittel kommt für die Technik fast ausschließlich Aluminium, als Metallverbindung Oxyde in Betracht. Von mehr wissenschaftlichem Interesse sind die Reduktionen vermittels Magnesiums, Calciums, Siliciums und der Ceritmetalle, sowohl als Elemente allein als auch als Legierungen unter sich oder mit Aluminium. An Stelle der Oxyde lassen sich die Sulfide, Gemische von Sulfiden und Oxyden, Chloride und die sauerstoffhaltigen Salze verwenden.

BERTHELOT hat durch zahlreiche Experimente festgestellt, daß in den meisten Fällen eine chemische Umsetzung nur dann stattfindet, wenn die Bildungswärme der neu entstandenen Verbindung positiv ist, und HELMHOLTZ hat unter Anwendung der Grundsätze der Thermodynamik für derartige exotherme Reaktionen Formeln aufgestellt. Bei Verwendung von Oxyden gilt folgende Gleichung:

$$MeO + Me^I = Me^I O + Me + x \text{ Cal.}$$

Me und Me^I bezeichnen zwei verschiedene Elemente. Einen gewissen Anhalt bei der Beurteilung der hier in Frage kommenden Verhältnisse gewinnt man, wenn man die Affinität der verschiedenen Körper zum Sauerstoff vergleicht, wie sie in den Verbrennungswärmen der Elemente zum Ausdrucke kommt. Die folgende Zusammenstellung enthält die Wärmemengen, welche von den einem Atom Sauerstoff äquivalenten Mengen der Elemente bei Bildung von Oxyden entwickelt werden:

Magnesium (MgO)	145,5 *Cal.*
Lithium (Li_2O)	145,0 „
Calcium (CaO)	145,0 „
Strontium (SrO)	131,2 *Cal.*
Aluminium ($^1/_3 Al_2O_3$)	131,2 „
Titan ($^1/_2 TiO_2$)	114,0 „

Natrium (Na_2O)	100,9 *Cal.*
Kalium (K_2O)	98,2 „
Silicium ($^1/_2 SiO_2$)	90,9 „
Bor ($^1/_3 B_2O_3$)	90,9 „
Mangan (MnO)	90,0 „
Chrom ($^1/_3 Cr_2O_3$)	89,3 „
Zink (ZnO)	84,8 „
Mischmetall ($^1/_6 2 Me_2O_3$)	78,8 „
Phosphor ($^1/_5 P_2O_5$)	73,1 „
Mangan ($^1/_2 MnO_2$)	71,4 „
Lanthan ($^1/_3 La_2O_3$)	71,4 „
Zinn (SnO)	70,7 „
Zinn ($^1/_2 SnO_2$)	70,6 „
Kohlenoxyd (CO)	68,2 „
Cadmium (CdO)	66,3 „
Eisen ($^1/_3 Fe_2O_3$)	65,9 *Cal.*
Wolfram ($^1/_2 WO_2$)	65,7 „
Kobalt (CoO)	64,5 „
Nickel (NiO)	61,5 „
Molybdän ($^1/_3 MoO_3$)	60,5 „
Wasserstoff (H_2O, gasf.)	58,1 „
Cer ($^1/_2 CeO_2$)	56,1 „
Antimon ($^1/_3 Sb_2O_3$)	55,6 „
Blei (PbO)	50,8 „
Chrom ($^1/_3 CrO_3$)	46,6 „
Wismut ($^1/_3 Bi_2O_3$)	46,4 „
Kupfer (Cu_2O)	43,8 „
Thallium (Tl_2O)	42,8 „
Quecksilber (HgO)	21,5 „
Silber (Ag_2O)	7,0 „

Wie aus dieser Zusammenstellung hervorgeht, ist die Verbrennungswärme am größten bei den Erdalkalimetallen, am geringsten bei den Edelmetallen, deren stark passives Verhalten dem Sauerstoff gegenüber ihnen ja auch den Namen gegeben hat. Aus der Stellung eines Metalles in obiger Reihe ist sein Verhalten gegenüber andern Metallen (als Sauerstoffverbindungen) ersichtlich. So ist die Verbrennungswärme des Aluminiums größer als die des Mangans, aber kleiner als die des Magnesiums. Es gelingt deshalb vermittels Aluminiums, das Mangan aus seinen Oxyden abzuscheiden, aber nicht das Magnesium. Ganz allgemein lautet das in obiger Reihenfolge der Elemente zum Ausdrucke kommende Grundgesetz der Thermochemie, daß bei dem Zusammentreffen verschiedener Körper mit Sauerstoff diejenige Sauerstoffverbindung gebildet wird, welche bei gegebener Temperatur die größte Wärmemenge entwickelt.

Ähnliche Verhältnisse liegen vor, wenn man statt der Oxyde die Sulfide verwendet. Die Bildungswärme ist indessen nicht allgemein maßgebend dafür, ob eine Reduktion vermittels eines Metalles durchzuführen ist, und gerade bei dem aluminothermischen Verfahren, d. h. bei einer Umsetzung ohne äußere Wärmezufuhr, sind außerdem von großer Bedeutung: der Schmelzpunkt und der Verdampfungspunkt der Metalle und der Metallverbindungen, sowie auch die Reaktionsgeschwindigkeit.

Bekanntlich gelang es WÖHLER 1827, Aluminium als graues Pulver aus seinem Chlorid durch metallisches Kalium abzuscheiden. Beim Studium der chemischen Eigenschaften erkannte er bereits die große Affinität zu Sauerstoff als ein ganz besonderes Charakteristicum dieses Metalles. Jedoch erst ST. CLAIRE DEVILLE konnte in den Sechzigerjahren des vorigen Jahrhunderts genauere Umsetzungen mit Aluminium ausführen, nachdem es ihm gelungen war, reines alkalifreies Aluminium in gegossenen Blöckchen herzustellen. Auch andere Forscher arbeiteten in den nächsten Jahrzehnten erfolgreich auf diesem Gebiete. Allgemeineres Interesse wurde aber erst zu Anfang der Neunzigerjahre der reduzierenden Kraft des Aluminiums entgegengebracht, nachdem es durch die Verfahren von HÉROULT und HALL ein billiges Handelsprodukt geworden war und infolgedessen die Möglichkeit einer technischen Verwertung als Reduktionsmittel nicht mehr ausgeschlossen schien. Recht interessante Arbeiten auf dem Gebiete der Metalldarstellung mit Hilfe von Aluminium fallen in diese Zeit, man kam aber nie über den Rahmen von Laboratoriumsversuchen hinaus, da man stets die Umsetzung dadurch bewirkte, daß man die ganze Masse in einem kleinen Tiegel von außen erhitzte, wodurch meist mehr oder weniger heftige Reaktionen, sogar Explosionen erfolgten.

Genau so arbeitete anfangs GOLDSCHMIDT. Im Laufe der Jahre ergaben seine Versuche aber, daß es gar nicht nötig ist, das Gemenge von Aluminium und der zu reduzierenden Verbindung im ganzen zu erhitzen, sondern daß es genügt, die nötige Entzündungstemperatur an einem Punkte der Mischung hervorzurufen, von wo sie sich dann mehr oder minder rasch über die ganze Menge des Reaktionsgemisches fortpflanzte (*D. R. P.* 96317).

Literatur: *A.* **301**, 19–28 [1898]; *Ztschr. Elektrochem.* **4**, 194–199 [1897/98]; *Moniteur* **702** (XIV), 354–356 [1900].

Es verhält sich die in einem solchen Gemenge eintretende Umsetzung ähnlich wie diejenige in einem Gemische von Steinkohlen und Luft, als welches man die auf dem Roste befindliche Kohlenschicht ansehen kann. Ebenso wie hier die Umsetzung, das Verbrennen, an einem Punkte eingeleitet, sich weiter fortpflanzt und durch Zugabe neuen Materials unterhalten wird, so braucht man auch das Gemisch von Aluminium und Metallverbindung nur an einem Punkte zu erhitzen, worauf es weiterbrennt und zugefügte neue Gemengteile in Brand setzt. Bei beiden Vorgängen liegt die Entzündungstemperatur sehr hoch, und bei beiden ist es auch nötig, die Temperatur durch leichter entzündbare Stoffe erst an einem Punkte hervorzurufen. Bei Steinkohlen dient hierzu das leicht brennbare Holz, während es sich bei dem vorliegenden Verfahren als vorteilhaft erwiesen hat, die Verbrennung durch ein Gemisch aus Aluminium und einem leicht sauerstoffabgebenden Körper einzuleiten. Anfangs

bediente man sich dessen in Form einer Zündkirsche, d. i. einer durch irgend einen Klebstoff zusammengehaltenen Kugel aus Aluminiumpulver und Bariumsuperoxyd, welche durch ein Magnesiumband entzündet wurde; später streute man eine kleine Menge dieses Gemisches ohne Klebstoff auf die Masse und entzündete es durch ein Sturmstreichholz, welch letzteres bei manchen Mischungen auch allein zur Zündung genügt.

Statt des Bariumsuperoxyds kann man sich zur Einleitung der Reaktion auch einer großen Anzahl anderer Stoffe bedienen, welche leicht Sauerstoff abgeben, wie des übermangansauren Kaliums, chlorsaurer und salpetersaurer Salze und sauerstoffreicher Oxyde, auch Blei- oder Kupferoxyd. Eine sehr niedrige Entzündungstemperatur hat ein Gemisch von Aluminium mit Natriumsuperoxyd, das beim Verreiben bei Gegenwart einer geringen Menge Feuchtigkeit schon bei gewöhnlicher Temperatur sich mit explosionsartiger Heftigkeit entzündet. Indes ist Bariumsuperoxyd für die technische Verwendung am besten geeignet. Man mischt 4 Tl. BaO_2 und 1 Tl. *Al* zum Teil in Form von feinem Pulver, zum Teil als Aluminiumbronze durch Schütteln in einer Glasflasche; es ist nicht empfehlenswert, in einem Porzellanmörser mit Pistill zu verreiben, da schon Explosionen beobachtet wurden.

Durch diese Art der Initialzündung gelang es GOLDSCHMIDT, die im Aluminium schlummernde Kraft technisch verwertbar zu machen. Der wärmeverbrauchende Vorgang war in einen wärmeliefernden umgewandelt, er war unabhängig gemacht von jeglicher Wärmequelle, deshalb überall ausführbar, praktisch unbeschränkt in bezug auf das Quantum, welches auf einmal in Verarbeitung genommen werden soll: eine Reaktion, die jahrzehntelang nur ein interessantes Laboratoriumsexperiment war, ist durch ihn in ein neues, metallurgisches Verfahren umgewandelt, durch welches man nicht nur Metalle in großem Maße gewinnen, sondern auch die Reaktionswärme von Aluminium anderweitig nutzbar machen kann.

Die Ausführung der GOLDSCHMIDTschen Reaktion geschieht nun derart, daß man in einen geeigneten Tiegel einen Löffel des Gemisches von äquivalenten Mengen Oxyd und Aluminium[1], Thermit genannt, gibt, dieses mit ein wenig Entzündungsgemisch (BaO_2+Al) vermengt, wie oben erwähnt entzündet und dann in dem Maße, wie die Reaktion fortschreitet, weitere Mengen Thermit nachgibt, bei kleineren Versuchen löffelweise, bei technischen Arbeiten große Schaufeln voll. Nach Beendigung der Reaktion befindet sich im Tiegel eine feuerflüssige Masse, am Boden sammelt sich das Metall als Regulus, darüber die Schlacke, welche bei langsamem Erkalten manchmal zu Krystallen erstarrt. In den meisten Fällen ist der Inhalt des Gefäßes dann noch derart flüssig, daß man ihn bequem ausgießen oder bei größeren Mengen abstechen kann. Nach dem Erkalten läßt sich Metall und Schlacke leicht durch Hammerschlag trennen.

Zur technischen Verwertung dieses Verfahrens ist es erforderlich, die Reaktion derartig zu regeln, daß sowohl das Metall als auch die Schlacke gut flüssig sind, trotzdem aber der Verlauf der Umsetzung so langsam vor sich geht, daß man bequem Thermit nachgeben kann. Dies kann man unter Berücksichtigung verschiedener technischer Kunstgriffe leicht erzielen. Zunächst darf die Körnung der Komponenten weder zu grob noch zu fein sein. Dann muß ferner dafür gesorgt werden, daß alle Substanzen, ebenso selbstverständlich der Tiegel, völlig trocken und selbst die letzten Mengen chemisch gebundenen Wassers ev. durch starkes Glühen der Oxyde entfernt sind. Den hohen *Schmelzp.* des Aluminiumoxyds kann man durch Zuschläge, wie diese in der Metallurgie gebräuchlich sind, Kalk, Flußspat, Natriumverbindungen u. s. w., herabdrücken und so die Schlacke dünnflüssig machen; zum Teil geschieht dies schon dadurch, daß die flüssige Tonerde in statu nascendi gewisse Mengen des Oxyds aus dem Thermit auflöst, weshalb man nicht genau nach

[1] Das hierfür nötige Aluminium, das ungefähr eine Korngröße von etwa 1 *mm* haben muß, wird derart gewonnen, daß man geschmolzenes Aluminium unter beständigem Rühren auf 600° erkalten läßt, wobei es körnige Struktur annimmt. Die Körner überziehen sich nämlich hierbei mit einer sehr dünnen Oxydschicht, die eine Wiedervereinigung verhindert.

chemischen Äquivalenten die Komponenten mischen darf, sondern stets einen experimentell festzulegenden Überschuß an Oxyd nehmen muß. Liegt andererseits der *Schmelzp.* des Metalles derart hoch, daß selbst unter Verwendung der sauerstoffreichsten Oxyde eine regulinische Abscheidung nicht erzielt wird, so muß man das Metall in Form einer Legierung, welche einen niederen *Schmelzp.* hat, herstellen. Am besten läßt sich aber die Thermitreaktion regeln durch richtige Auswahl der Oxydationsstufe der Sauerstoffverbindung. An einigen technischen Beispielen möge dies näher erläutert werden. Aus ökonomischen Gründen wird man stets zunächst die untere Oxydform versuchen, da hierzu die geringste Menge Aluminium erforderlich ist. Bei Mangan ist der Unterschied zwischen MnO und MnO_2 genau 100%.

$$MnO_2 + {}^2/_3 Al_2 = {}^2/_3 Al_2O_3 + Mn + 137 \text{ Cal.}$$
$$MnO + {}^1/_3 Al_2 = {}^1/_3 Al_2O_3 + Mn + 41{,}2 \text{ „}$$

Die Bildungswärme des Oxyduls reicht aber nicht zu einer aluminothermischen Reaktion aus; das Superoxyd reagiert sehr heftig. Durch Mischen der beiden Oxydationsstufen erhält man die gewünschte Reaktionsgeschwindigkeit. Ähnlich verhält es sich bei der Herstellung von Chrom. Da reines Chromoxyd zu träge reagiert, um eine gute regulinische Abscheidung zu geben, muß man durch Zumischen von chromsauren Salzen die Umsetzung beleben; hierzu genügen schon einige Prozente; bei Manganoxydul muß indessen schon eine derartige Menge gewählt werden, daß ein Gemisch der annähernden Zusammensetzung $2\,MnO + MnO_2$ entsteht. Diese Erkenntnis ist durch Patente (*D. R. P.* 175885) geschützt.

Ist das sauerstoffreiche Oxyd mit Aluminium nicht reaktionsfähig, wie z. B. Titansäure, so muß man durch Zumischen von Komponenten mit hoher Bildungswärme die Abscheidung von Legierungen versuchen. Ein Gemisch von Titansäure und Eisenoxyd mit Aluminium gibt Ferrotitan, während unter Verwendung von Mangansuperoxyd eine Mangantitanlegierung entsteht. Hat man die Wahl zwischen Eisenoxyd und Eisenoxyduloxyd, so kann man unter Zusetzen von verschiedenen Mengen eines Metallpulvers, z. B. Eisenspänen, Reaktionen erzielen, welche gleiche Geschwindigkeit haben und, auf dieselbe Menge Aluminium berechnet, gleiche Mengen Eisen abscheiden:

$$ {}^3/_4 Fe_3O_4 + Al_2 + x\,Fe = (Fe_2 + [{}^1/_4 + x]\,Fe) + Al_2O_3$$
$$Fe_2O_3 + Al_2 + (x + {}^1/_4 Fe) = (Fe_2 + [x + {}^1/_4]\,Fe) + Al_2O_3$$

Unter Berücksichtigung dieser und ähnlicher Umstände gelingt es, auf aluminothermischem Wege eine große Anzahl von Metallen abzuscheiden, welche zum Teil von großer technischer Bedeutung sind, zum Teil mehr wissenschaftliches Interesse haben, da sie frei von Kohlenstoff sind und deshalb ein Studium der chemischen und physikalischen Eigenschaften erleichtern. So werden z. B. Chrom, Ferrochrom, Mangan, Mangan-Chrom, Mangan-Titan, Mangan-Bor, Mangan-Silicium, Ferrotitan, Ferrovanadium, Nickel, Kobalt, Tantal, Niob, Zinn und andere Metalle hergestellt.

Vanadinsäure läßt sich mit Aluminium nicht zu Vanadium, sondern nur zu Vanadinoxydul, Va_2O, reduzieren. Ebensowenig eignen sich Metalle mit hoher Dampfspannung zu derartigen Reaktionen; der Bleidampf z. B. schleudert den Inhalt des Tiegels heraus, und selbst geringe Mengen von Wismutoxyd reagieren unter sehr heftiger Detonation.

Neben der Metallgewinnung ist technisch von großer Bedeutung bei der aluminothermischen Reaktion die Ausnutzung der entstehenden Wärme. Durch Berechnung und calorimetrische Messung läßt sich die Menge der freiwerdenden Calorien annähernd festlegen. Die Höhe der Temperatur ist indessen nur zu schätzen, da pyrometrische Messungen versagen; sie ist bei verschiedenen Verbindungen davon abhängig, ob die Reaktion mehr oder weniger exotherm ist, in gewissem Grade auch von den Quantitäten, mit welchen man arbeitet; diese müssen schon so groß sein, daß die Verluste durch Strahlung und Wärmeabgabe an die Tiegel-

wandung nicht ins Gewicht fallen. Unter Verwendung von WYBORGHschen Thermophonen hat GOLDSCHMIDT für eine Mischung von ($Fe_3O_4 + 2^2/_3 Al$) etwa 3000° festgestellt. Der thermische Effekt läßt sich für $Fe_2O_3 + Al_2$ wie folgt ermitteln:

$$Fe_2O_3\,(197{,}7\ Cal.) + 2\,Al = Al_2O_3\,(380{,}2\ Cal.) + 2\,Fe;\ 380{,}2 - 197{,}7 = 182{,}5$$

$$Fe_2O_3 + 2\,Al = Al_2O_3 + 2\,Fe + 182{,}5;\ 54{,}2\,g\,Al \text{ geben } 182{,}5\ Cal.$$

$$250\,g\,Al = 1\,kg \text{ Thermit} = \frac{182{,}5 \, . \, 250}{54{,}2} = 842\ Cal. \text{ disponibel.}$$

Für die Formel:

$$3\,Fe_3O_4\,(3 \times 270{,}8 = 812{,}4) + 8\,Al = 4\,Al_2O_3\,(4 \times 380{,}2 = 1520) + 9\,Fe$$

ergeben sich für 250 *g* *Al* = 1 *kg* Thermit = 815 *Cal.* disponibel.

Die hier als errechnet angegebenen Calorien stimmen mit den im Calorimeter gemessenen Reaktionswärmen gut überein. Ein Abzug für die Schmelzwärmen ist nicht erforderlich, da im Calorimeter alle Stoffe auf die Anfangstemperatur und den festen Zustand zurückgeführt werden und andererseits die Schmelzwärmen zusammen mit den errechneten disponiblen Calorien fast restlos an das Werkstück bei Durchführung einer Schweißung abgegeben werden.

Auf den ersten Blick scheint die Anzahl Calorien gegenüber der Steinkohle sehr gering. Man muß aber bedenken, daß beim Verbrennen der Kohle nur gasförmige Produkte erzeugt werden, bei Thermit dagegen lediglich feste Stoffe. Es bleiben die gebildeten Calorien im Tiegel zusammen, während bei der Kohle die Wärme sich auf einen großen Raum verbreitet und zum großen Teile zum Schornstein hinauswandert. Die Verbrennungstemperaturen sind ferner ganz verschieden voneinander, ebenso wie die Reaktionsgeschwindigkeiten. 1 *kg* Thermit verbrennt in einer Sekunde, wenn ein entsprechend großes Quantum zur Reaktion gelangt. Energiedichte, Verbrennungstemperatur und Reaktionsgeschwindigkeit bewirken also bei Thermit die erstaunlichen Effekte, welche im späteren Kapitel näher betrachtet werden.

Von wesentlichem Einfluß auf das gute Gelingen von aluminothermischen Reaktionen ist der Tiegel, in welchem die Umsetzung stattfindet. Bereits oben ist erwähnt, daß er völlig trocken sein muß, da sonst durch Wasserdampf und etwa zersetztes Wasser der Inhalt herausgeschleudert werden kann. Da die Schlacke aus Aluminiumoxyd besteht, welches im feuerflüssigen Zustand auf das Material der Tiegelwandung einwirkt, sind von vornherein alle Substanzen, welche mit Tonerde leicht schmelzbare Verbindungen eingehen, ausgeschlossen, ganz besonders Quarz und Silicate; es eignen sich deshalb selbst die aus feuerfesten Materialien hergestellten besten hessischen Tiegel und Graphittiegel nicht für diesen Zweck. Von allen in der Technik gebräuchlichen Materialien hat sich der Teermagnesit, wie er zum Ausstampfen von metallurgischen Öfen in ausgedehntem Maße Verwendung findet, als das beste erwiesen; man kann aber auch Magnesia oder jede möglichst reine Tonerde, also ganz besonders die aluminothermische Schlacke unter Verwendung von Bindemitteln, z. B. Wasserglaslösung, benutzen. Kleinere Tiegel bestehen meist aus einer Blechhülle, welche man unter Verwendung einer konischen Matrize mit Teermörtel ausstampft; alsdann wird bei niederer Temperatur der Teer verdampft und schließlich der Tiegel bei Rotglut geglüht. Bei größeren Öfen verwendet man Magnesitziegel. Selbstverständlich sind als Tiegelmaterial auch alle Verbindungen ausgeschlossen, welche mit Aluminium selbst in Umsetzung treten können.

Bevor auf die technische Auswertung des aluminothermischen Verfahrens eingegangen wird, sollen noch einige Arbeiten erwähnt werden, welche darauf hinzielen, auch bei aluminothermischen Reaktionen das Aluminium ganz oder zum Teil durch andere Metalle zu ersetzen. Bereits in seinem ersten Patente (*D. R. P.* 96317) ist GOLDSCHMIDT neben Aluminium die Verwendung von Magnesium und Calciumcarbid geschützt worden. Jedoch erst 10 Jahre später hat er diese Reaktion auf Calcium und Silicium weiter ausgedehnt (*Ztschr. Elektrochem.* **14**, 558 [1908]). Aus dieser Veröffentlichung sei folgendes erwähnt und zum Teil ergänzt:

Für den Fachmann liegt es am nächsten, Aluminium durch Silicium zu ersetzen, weil dieses zu einem billigen Preise in genügend reinem Zustand im elektrischen Großbetrieb hergestellt wird. Die Bildungswärme zu $^1/_2\,SiO_2$ ist nicht ungünstig, ebenso die chemische Umsetzung:

$$2\,Me_2O_3 + 3\,Si = 2Me_2 + 3SiO_2,$$

wobei auf 1 Silicium 2 Sauerstoffe kommen. Da die Atomgewichte von Aluminium und Silicium mit 27 und 28 fast dieselben sind, hat man bei der Verwendung von Silicium eine etwa 25%ige Ersparnis des Reduktionsmittels. Indessen ist es nur in wenigen Fällen möglich, vermittels Siliciums ohne äußere Wärmezufuhr überhaupt eine Einwirkung auf die Oxyde zu erhalten. Es wurde ferner

versucht, auch das metallische Calcium zur Thermitreaktion zu verwenden. Theoretische Betrachtungen gaben indessen keine so günstigen Verhältnisse wie bei Silicium. Die Bildungswärme ist zwar höher als die des Siliciums, was auch in der äußerst heftigen Reaktion zum Ausdrucke kommt; der chemischen Äquivalenz nach werden aber für 16 Tl. Sauerstoff 40 Tl. Calcium gegenüber 18 Tl. Aluminium verwendet, so daß also schon das Calcium bedeutend billiger als Aluminium sein müßte, um überhaupt sich zur technischen Verwertbarkeit zu eignen. Magnesium ist rechnerisch dem Calcium gegenüber im Vorteil; aber weder bei Einwirkung von Calcium noch Magnesium auf Oxyde ist es gelungen, einen einheitlichen Regulus unter einer flüssigen Schlacke (die Charakteristica einer aluminothermischen Reaktion) abzuscheiden. Der Grund liegt in der Schwerschmelzbarkeit des Kalkes bzw. der Magnesia.

Nimmt man ein Gemisch von Silicium mit Calcium oder Magnesium, so findet die Umsetzung sehr glatt statt, da die Kieselsäure mit Kalk und Magnesia leichtflüssige Silicate bildet. Statt der Mischungen kann man selbstverständlich auch die Legierungen (Calcium- bzw. Magnesiumsilicide) nehmen. Diese Silicide werden durch Zersetzung von Kalk bzw. Magnesia mit Silicium hergestellt (*D. R. P.* 187 457 und 192 015, ferner 204 567).

Im Jahre 1904 hat MUTHMANN in Gemeinschaft mit WEISS, AICHEL und RIEDELBAUCH (*A.* 337, 370) vermittels der Ceritmetalle und ganz speziell des sog. Mischmetalles zahlreiche Oxyde reduziert, also eine der Thermitreaktion ähnliche Umsetzung ausgeführt. Wenn auch diese Umsetzungen glatt unter guter Metallabscheidung und vorteilhafter Schlackenbildung vor sich gehen, so sind sie für die Praxis selbst bei niedrigem Preise der Ceritmetalle nicht verwendbar, da das Metall sich nicht in die für die Reaktionen erforderliche Form von feinem Pulver bringen läßt; es müssen deshalb auf der Drehbank feine Späne gedreht werden, welche nebenbei die unangenehme Eigenschaft haben, sich in einigen Tagen in ein Gemisch von Oxyd und Nitrid zu verwandeln.

Praktisch läßt sich das GOLDSCHMIDTsche Verfahren besonders nach drei Seiten verwenden:

1. zur Herstellung reiner Metalle und Metallegierungen;
2. zur Gewinnung von künstlichem Korund;
3. zur Wärmeerzeugung für Metallbearbeitung.

I. Herstellung reiner Metalle und Metallegierungen,

welche sämtlich die für den Hüttenmann besonders wertvolle Eigenschaft haben, praktisch kohlenstofffrei zu sein. Ihre Verwendung wird daher überall dort besonders in Frage kommen, wo die im Hochofen oder Elektroofen erschmolzenen Zusatzlegierungen, die alle mehr oder weniger Kohlenstoff, u. zw. meistens in Form von Metallcarbiden, enthalten, infolge der Schwerlöslichkeit dieser Carbide nicht anwendbar sind. Ein weiterer großer Vorteil beim Gebrauch aluminogenetischer Metalle ist der, daß sie vollkommen gleichmäßig in ihrer Zusammensetzung sind, da sie in einem einzigen Schmelzfluß entstehen und daher stets mit Sicherheit ein gleichmäßig zusammengesetztes Endprodukt von hervorragenden Qualitätseigenschaften liefern. Dies ist ferner noch bedingt durch den geringen Gehalt an Verunreinigungen in diesen Metallen, welcher bei keiner anderen hüttenmännisch hergestellten Legierung erreicht wird.

Von den nach dem aluminothermischen Verfahren hergestellten kohlefreien Metallen und Legierungen haben besonders Chrom, Ferrochrom, Ferrovanadium, Ferrotitan, Ferromolybdän und Mangan größere Anwendung in der Hüttentechnik gefunden.

Hier sollen bei jedem Metall nur kurz die hauptsächlichsten Vorteile gegenüber den gewöhnlichen kohlenstoffreichen Metallen erwähnt werden.

Das kohlefreie Chrom ist ein sprödes Metall mit länglichen, silberweißen Spaltflächen. An der Luft hält es sich unbegrenzt lange, es ist in dieser Beziehung zu den Edelmetallen zu rechnen. In den Handel gelangt dieses Produkt in einer Reinheit von fast 99%. Neben Spuren von Aluminium enthält es nur noch geringe Mengen Eisen und Silicium. Folgende Durchschnittsanalyse eines Chrommetalles, „Marke Thermit", sei hier mitgeteilt:

Cr 98,95%, *Fe* 0,45%, *S* 0,03%, *Si* 0,35%, *Al* 0,25%, *C* 0,06%.

Der *Schmelzp.* liegt etwa bei 1540°; es legiert sich indessen leicht und ohne größeren Abbrand mit flüssigem Stahl.

Seit längerer Zeit gelangen auch kohlefreie, aluminothermisch hergestellte Ferrochrome in den Handel, u. zw. eine Legierung „Marke Thermit" mit 75%

Chrom und 25% Eisen, welches nur etwa 0,5% Aluminium enthält, und ferner ein 60—65%iges Produkt mit durchschnittlich 0,5—1% Aluminium. Die physikalischen Eigenschaften haben große Ähnlichkeit mit denen des reinen Chrommetalles. Dem Aussehen nach ist diese Legierung kaum von ihm zu unterscheiden, der *Schmelzp.* liegt annähernd in gleicher Höhe (etwa 1550°), auch die Legierungsfähigkeit ist die gleiche, wie die des reinen Chroms. Das kohlefreie Ferrochrom, 60—75%, hat seines etwas billigeren Preises halber schnell in die Hüttenpraxis Eingang gefunden. Es ist als Ersatz des reinen Chrommetalles zu verwenden, wenn es auch in manchen Fällen den Gebrauch von diesem nicht zu ersetzen vermag.

Über die Vorzüge bei der Anwendung des kohlefreien Chroms geben die Arbeiten von HADFIELD eingehenden Aufschluß. Er stellte fest, daß im Ferrochrom mit hohem Kohlenstoffgehalt die Kohle an das Chrom als Chromcarbid (Cr_2C_3 oder CrC_4) gebunden ist. Dieses Carbid ist aber selbst bei hohen Temperaturen noch sehr beständig und im Stahl schwer löslich. Ungleichmäßige Verteilung des Chroms im Schmelzgut, Härteadern und Blindrisse lassen sich sehr oft auf unvollständiges Lösen der Ferrochrome infolge ihres Carbidgehaltes zurückführen. Wenn auch die mit kohlefreiem Chrom hergestellten Stähle ebenfalls Chromcarbide enthalten und sogar enthalten müssen, da gerade auf deren Gegenwart die Härteeigenschaften beruhen, so besteht doch hierbei ein großer Unterschied, welcher leicht erklärlich ist, wenn man bedenkt, daß die Chromcarbide bei Verwendung des harten Ferrochroms bereits fertig gebildet in den Stahl gelangen, während sie bei Verwendung des weichen, d. h. kohlefreien Chroms sich erst im geschmolzenen Stahle bilden und daher von vornherein gleichmäßig verteilt sind. Im ersten Falle tritt stets eine Vermehrung des Kohlenstoffes im Stahle ein, im zweiten aber nur eine Umlagerung des Eisencarbids im Chromcarbid bzw. Doppelcarbid. Der Zusatz des Chroms zum Stahlbad erfolgt im Martin-Ofen jeweilig kurz vor beendeter Schmelzung, u. zw. je nach dem Verwendungszweck der Charge in verschiedenen Quantitäten. Hochchromierte Werzeugstähle, welche neben mehreren Prozenten Chrom noch verschiedene andere Metalle enthalten, stellt man sowohl im Elektroofen als auch im Tiegelofen her, und selbst wenn es sich bei Tiegelguß um einen Chromgehalt von unter 2% handelt, wo also der Kohlenstoffgehalt nicht in Frage kommt, gibt man dem aluminothermischen Produkt den Vorzug.

Das Charakteristicum der Chromstähle, besonders der ternären und quaternären Wolfram- und Nickelstähle, ist die Härte, wodurch auch ihre Anwendung in der Technik bedingt ist. Wir finden sie deshalb auf dem weiten Gebiete der Fabrikation der Werkzeuge und Geschosse, ferner als Konstruktionsmaterial bei ganz bestimmten Verwendungszwecken; auch sollen sie sich ausgezeichnet für die Herstellung von Dauermagneten eignen.

Ferrovanadium wird fast ausschließlich auf aluminothermischem Wege hergestellt. Die Carbide des Vanadiums sind noch schwerer schmelzbar und werden vom Stahlbad noch schwieriger aufgelöst als die des Chroms. Die Anwendung des Ferrovanadiums in der Stahlindustrie ist eine 2fache: als Reinigungsmittel und härtesteigernder Zusatz.

Zunächst wirkt es stark desoxydierend und ferner auch entgasend, da es infolge seiner außergewöhnlichen Affinität zu Kohlenstoff die Kohlenoxyde unter Carbidbildung zersetzt. Diese vorzügliche Wirkung des Ferrovanadiums in dem Stahlbad wurde erst um 1900 durch ARNOLD (Sheffield) bekannt, der auch die Art der Verwendung genau studierte und dabei fand, daß das Vanadium in Gestalt von Ferrolegierungen dem Stahle erst kurz vor dem Vergießen zugesetzt werden müsse. Andererseits wird das Vanadin auch in größeren Mengen als oben, jedoch selten mehr als 1%, in das Stahlbad eingeführt. um neben der Härte auch Bruchfestigkeit und Elastizitätsgrenze zu steigern. Man findet es deshalb in den aus gewöhnlichem Kohlenstoffstahl hergestellten Lokomotivrahmen und anderen Maschinenteilen, ferner in Schneidewerkzeugen sowie auch in Nickel- und Chromstählen, speziell bei Federn, Triebachsen, Kuppelstangen, Wellen, Zahnrädern und ganz besonders bei Automobilteilen. Eine nicht geringe Verwendung findet Vanadin bei der Fabrikation von Schnelldrehstählen, u. zw. in hervorragendem Maße bei den hochprozentigen Chromwolframlegierungen; aber auch hierbei übersteigt der Gehalt an Vanadin nicht 1%.

Die handelsüblichen Ferrolegierungen haben entweder 35% oder 50—55% Vanadin. Außer geringen Mengen Silicium und Aluminium enthalten sie oft Arsen, Kupfer und andere Schwermetalle in beträchtlichen Mengen. Die 35%ige Legierung krystallisiert in ausgeprägten Würfeln, die höherprozentigen haben silberglänzenden, strahligen, zuweilen auch feinkörnigen Bruch. Der *Schmelzp.* beider Legierungen liegt bei etwa 1400—1450°.

Ferrotitan enthält etwa 22—25% Titan, ist spröde, hat feinkörnigen, silberweißen Bruch, ist frei von Carbiden, enthält aber einen absichtlichen Zusatz von etwa 5% Aluminium (*D. R. P.* 235461), wodurch eine leichtere Löslichkeit und gleichmäßigere Verteilung im Stahlbad erreicht wird. Der *Schmelzp.* liegt bei etwa 1330—1380°. Der Zusatz erfolgt stets unmittelbar nach dem Abstich direkt durch Einwerfen in den fließenden Metallstrahl, u. zw. in Mengen von etwa 0,1—0,3% *Ti.*

Auf diese Weise wird in der Pfanne die beste Mischung erzielt. Neben Kokillenguß und Stahlformguß ist es hauptsächlich der Schienenstahl, der ganz besonders in Amerika in größeren Mengen durch Behandlung mit Ferrotitan veredelt und dadurch widerstandsfähiger gegen das rollende Material wird.

Bei Herstellung von Werkzeugstählen kommt in neuerer Zeit der teilweise Ersatz des Wolframs durch Molybdän immer mehr in Aufnahme. In den meisten Fällen genügt etwa die Hälfte oder noch weniger der sonst angewendeten Menge Wolfram, um gleich- oder noch höherwertige Spezialstähle zu erzielen. Auf aluminothermischem Wege werden hergestellt reines Molybdän und Ferromolybdän mit etwa 80% *Mo.* Beide Metalle kommen, aus dem Schmelzfluß erstarrt, frei von jeglichen schädlichen Beimengungen auf den Markt. Das Metall selbst hat einen sehr hohen *Schmelzp.*, der noch über 2000° liegt; der *Schmelzp.* des Ferromolybdäns liegt bei 1600—1650°.

Zur Herstellung von Chrommolybdän- bzw. Molybdännickelstählen werden ferner ein Chrommolybdän mit 50% *Mo* und ein Nickelmolybdän mit 75% *Mo* in den Handel gebracht. Fast ausschließlich zum wissenschaftlichen Studium der Einwirkung von Bor auf Eisen und andere Metalle ist auf aluminothermischem Wege ein Ferrobor hergestellt worden, welches etwa 20% Bor enthält. Technisch hat es bisher noch keine Verwendung in größerem Maßstabe gefunden.

Während alle bisher erwähnten kohlefreien Metalle hauptsächlich in der Eisen- und Stahlindustrie nutzbringend Verwendung finden, liegt die derzeitige Hauptverwendung des aluminothermischen Mangans auf anderem Gebiete. Hier ist es die Kupfer- und die mit ihr eng verbundene Bronzeindustrie, welche sich die Anwendung des kohlefreien Mangans in umfangreichem Maße zu eigen gemacht haben. Es hat einen Reingehalt von etwa 97%, der Rest ist neben Silicium und Aluminium etwa 1% Eisen. Das sehr spröde, leicht mit dem Hammer zu zerkleinernde Metall zeigt im Bruch häufig schöne regenbogenartige Anlauffarben. Der *Schmelzp.* liegt bei etwa 1245°. Das kohlefreie Metall widersteht dauernd der Einwirkung der Luft, während das kohlehaltige, bis zu 20% Mangancarbid enthaltende bald in Pulver zerfällt; das reine Mangan kann daher leicht mit anderen Metallen legiert werden, ohne Abbrand zu geben, der bei Verwendung von kohlehaltigem Mangan bzw. Ferromangan stets in großer Menge entstehen muß, da Kupfer weder Kohlenstoff noch Carbid zu lösen vermag. Kohlefreies Mangan ist ein ausgezeichnetes Desoxydationsmittel für Kupfer, Bronze und Nickel. Bei Kupferbädern genügt im allgemeinen ein Zusatz von etwa $^1/_4$%. Ein Überschuß des Desoxydationsmittels wirkt hier mit wenigen Ausnahmen nicht schädlich, sondern eher nützlich, im Gegensatze zu dem viel angewendeten Phosphorkupfer, das, im Überschuß angewendet, die Beschaffenheit der Metallgüsse ungünstig beeinflußt. Reines Mangan wird auch als Desoxydationsmittel dem Nickel zugesetzt, zumeist in Mengen von 2—3%. Man hat vielfach Versuche mit Erfolg angestellt, im Neusilber einen Teil des Nickels durch Mangan zu ersetzen. Wird es in Mengen bis 3% dem Messing zugesetzt, so entstehen die hochwertigen Manganbronzen. Die Verwendung des Mangans in der Kupfer- und Bronzeindustrie geschieht vielfach in Gestalt hochprozentiger Zwischenlegierungen. Hier werden besonders Legierungen von Mangan mit Kupfer, Zinn oder Zink gebraucht. Handelsübliche Legierungen sind vor allem Mangankupfer mit einem Gehalt von etwa 30% Mangan, Manganzinn mit 50% Mangan, Manganzink mit 20% Mangan. Zur Einführung von Chrom in Kupferlegierungen, besonders zur Herstellung von Chrommanganin, wird eine Legierung von 70% Mangan und 30% Chrom hergestellt.

In ähnlicher Weise wie bei den flüssigen Eisen- und Stahlbädern will man auch bei Kupfer- und Bronzegüssen erhebliche Qualitätsverbesserungen durch die Einführung geringer Mengen Titan und Vanadium festgestellt haben; beide Metalle sollen auch hier ausgezeichnete Desoxydationsmittel sein und auf diese

Weise wesentlich zur Erhöhung der physikalischen Eigenschaften der Kupfer- und Bronzegüsse beitragen. Handelsware ist Vanadinkupfer mit etwa 8% Vanadin und Titankupfer mit etwa 6—7% Titan. Zu ähnlichen Zwecken dient auch eine schon länger bekannte Legierung von etwa 70% Mangan und 30% Titan. Zur Herstellung eisenhaltiger Bronzen, die in Seewasser und Säure beständig sind und hohe Festigkeit aufweisen, wird ein aluminothermisches Ferrokupfer verwendet, welches neben 50% Eisen noch 50% Kupfer enthält. Der Vollständigkeit halber sei noch Manganbor mit 30% Bor erwähnt. Diese Legierung soll ebenfalls zu Desoxydationszwecken dienen und auch die Leistungsfähigkeit des Kupfers günstig beeinflussen.

In manchen Fällen zieht man es vor, die Zusatzmetalle in flüssigem Zustand zu verwenden, wie in der Stahlindustrie z. B. neuerdings das flüssige Ferromangan. Hierzu eignen sich ganz besonders die aluminogenetischen Metalle, da man sie leicht als Schmelzfluß zur Verfügung hat, wenn man sie direkt nach der Thermitreaktion in das Bad gießt. Schon lange wird auf diese Weise Nickel dem Gußeisen zugeführt.

II. Die Gewinnung von künstlichem Korund,

der unter der Marke „Corubin" infolge seiner außerordentlichen Härte und Schleiffähigkeit zu Schleifscheiben und als Poliermittel, aber auch wegen seines hohen Schmelzpunktes als hochfeuerfestes Material für Ofenauskleidungen, zur Herstellung von Tiegeln und feuerfesten Gefäßen Verwendung findet. Diese vorzüglichen Eigenschaften verdankt er außer seinem hohen Gehalt an Tonerde (bis 95%) hauptsächlich dem Umstande, daß er völlig wasserfrei ist, im Gegensatze zu dem natürlichen Schmirgel, bei welchem die Tonerde zum Teil als Hydrat neben großen Mengen von Eisenoxyd vorhanden ist. Das von der Chromfabrikation herrührende Material übertrifft alle andern Sorten sowohl an Schleiffähigkeit wie an Feuerbeständigkeit, infolge eines Gehaltes von einigen Prozenten Chromoxyd. Dieses Oxyd bedingt auch das rötliche Aussehen, ganz besonders der kleinen Krystallplättchen. Im Gegensatze zu anderen künstlichen Schmelzflüssen leuchtet der Corubin, in Vakuumröhren den Kathodenstrahlen ausgesetzt, intensiv, was sonst nur bei Edelsteinen bemerkt wird; bei dem chromoxydhaltigen Produkt ist das Purpurlicht nicht von dem der echten Rubine zu unterscheiden (s. auch Schleifmittel).

III. Die Wärmeerzeugung für Metallbearbeitung.

Die Anwendung des Verfahrens für diesen Zweck wird auch als Thermitschweißung oder GOLDSCHMIDTsches Schweißverfahren bezeichnet. Zur technischen Ausnutzung der bei der aluminothermischen Reaktion entstehenden Wärme verwendet man ausschließlich ein Gemisch von Eisenoxyd bzw. Oxyduloxyd mit Aluminium, „Erwärmungsmasse, Marke Thermit". Gemäß der chemischen Formel besteht sie aus etwa 75% Eisensauerstoffverbindung und 25% Aluminium.

Über die Wirkungsweise des Thermits auf Eisen gibt folgender einfache Versuch Aufschluß: Gießt man kurz nach der Reaktion den Inhalt des Tiegels in eiserne Schälchen von etwa 5 *mm* Stärke, u. zw. in das eine Schälchen nur die Schlacke, in ein zweites nur das flüssige Eisen und in ein drittes sowohl die Schlacke wie auch das Eisen, so sieht man nach dem Erkalten, daß im ersten Falle das Schälchen überhaupt nicht angegriffen wurde. Im zweiten Falle hat sich das Thermiteisen mit der Schale fest verschmolzen, während im dritten Falle keine Vereinigung mit dem Schälchen stattfand; der Inhalt läßt sich leicht herausnehmen, und man ersieht beim Zerschlagen, daß das Eisen durch eine dünne Schlackenschicht daran verhindert worden ist, sich mit dem Schälchen zu verschweißen; es ähnelt der Fall dem Ei, wo das Eiweiß eine Berührung des Eidotters mit der Schale verhindert. Auf diesem verschiedenartigen Verhalten des Schmelzgutes beruhen nun sämtliche Anwendungsarten. Bevor hierauf näher eingegangen wird, sei noch erwähnt, daß das aluminothermisch ausgeschiedene Eisen folgende Zusammensetzung hat:

etwa *C* 0,10%, *S* 0,03%, *Mn* 0,08%, *P* 0,04%, *Si* 0,09%, *Cu* 0,09%, *Al* 0,07%;

es ist also ein weiches Schmiedeeisen. Zur Erhöhung der Festigkeit kann man dem Eisen Zuschläge von Ferromangan und Ferrosilicium geben, indem man diese Produkte kurz vor Beendigung der

Reaktion in den Tiegel einführt; da hierdurch auch der Kohlenstoffgehalt des Eisens erhöht wird, hat man es in der Hand, das Schmiedeeisen auf diese einfache Art in Stahl von jeder beliebigen Zusammensetzung umzuwandeln. Die Temperatur des Eisens beträgt etwa 3000°. In vielen Fällen ist es ratsam, durch Zusatz von 10–40% kleiner Eisenstangen eine Erniedrigung der Temperatur herbeizuführen. Manchmal ist es auch empfehlenswert, durch geeignete Zuschläge die Schlacke zäh- oder dünnflüssiger zu machen.

Bereits früher wurde im allgemeinen die Herstellung der Tiegel beschrieben. Der Form nach unterscheidet man zwei Arten, welche im Prinzip den in den Gießereien gebräuchlichen Gießpfannen (Entleeren durch Kippen oder durch Öffnen eines Ausflußloches im Boden) nachgebildet worden sind. Für den über den Rand zu entleerenden Tiegel ist in der aluminothermischen Technik der Name „Spezialtiegel“ eingeführt Die Herstellung des unten verschließbaren Tiegels (Abb. 104) muß noch etwas näher erläutert werden; sie geschieht in der Weise, daß man auf den Boden der stark konischen Hülle *A*, welche in der Mitte ein Loch hat, einen Magnesithohlkörper *d* setzt, der später zur Aufnahme eines ähnlichen Magnesitsteinchens *e* bestimmt ist. In dieses Loch setzt man einen Metallkonus und stampft den Zwischenraum zwischen der Tiegelwandung und dem Konus mit Teermagnesit, der auf etwa 100° erwärmt ist, vermittels eines Stampfeisens durch Hammerschläge fest aus. Nach Herausnehmen des Konus schraubt man ein Winkeleisen *w* an den obern Rand der Hülle, um den ganzen Tiegel leichter transportabel zu machen und ihn vor Deformationen zu schützen. Der Tiegel wird auf dieselbe Weise, wie früher beschrieben, getrocknet und geglüht und ist dann gebrauchsfähig. Das Verschließen des Abflußloches sowie das Abstechen des flüssigen Eisens geschieht wie folgt: Wie

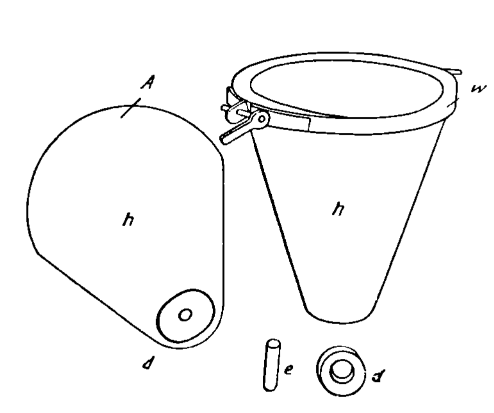


Abb. 104. Teile des automatischen Tiegels. *d* Magnesithohlkörper; *w* Winkeleisen; *h* perforiertes Blech; *e* Röhrchen aus gebranntem Magnesit.

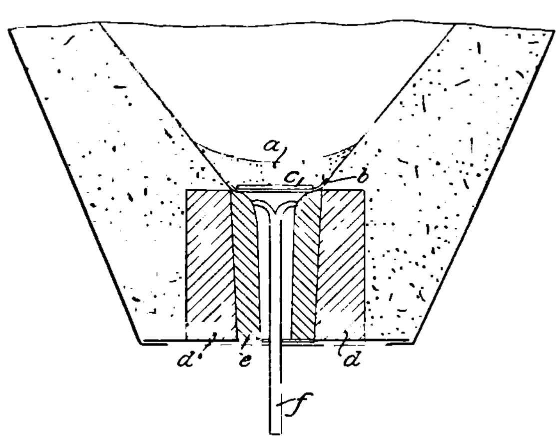


Abb. 105. Automatischer Tiegel. *a* Magnesitsand; *b* Asbestblättchen; *c* Eisenblättchen; *d* Magnesithohlkörper; *e* Magnesitröhrchen; *f* Eisenstäbchen.

bereits erwähnt und aus der Abb. 105 ersichtlich ist, wird ein in die untere Öffnung passender Magnesitkörper *(e)* eingesetzt, welcher nach Verschleiß ausgewechselt wird. In diese enge Röhre hängt man ein Eisenstäbchen *f*, das oben in zwei Teile gespalten und auseinandergeschlagen ist; hierüber wird ein Asbestplättchen *(b)* und darüber ein kleines rundes Eisenplättchen *(c)* von ungefähr der Größe eines Zweimarkstückes frei aufgelegt, auf welches dann ein Löffel voll trockenen Magnesitsandes *(a)* oder gepulverter Schlacke gestreut wird. Wird nach Beendigung der Reaktion der Eisenstift durch leichten Schlag in die Höhe gehoben, so öffnet er den Verschluß, und das Metall sowohl wie die Schlacke fließen in dünnem Strahle heraus. Die auf den ersten Blick etwas kompliziert erscheinende Verschlußvorrichtung ist deswegen nötig, weil das Eisen nicht mit dem Metallplättchen in Berührung kommen darf, da es sonst durchschmilzt und der Tiegelinhalt sich automatisch entleert; anfangs arbeitete man so, weshalb diese Art Tiegel „automatische Tiegel“ genannt werden; der Name wurde später beibehalten und auch auf die Arbeitsweise mit dieser Anordnung übertragen (automatisches Schweißverfahren). Die Art des Verschlusses ist genau dieselbe, ob es sich um einen Tiegel für einige Kilogramm oder für einige hundert Kilogramm handelt. Im letzten Falle kann man das Ausflußloch, welches gewöhnlich 10 *mm* beträgt, um einige Millimeter erweitern. Aus der Abb. 105 lassen sich annähernd die Größenverhältnisse ersehen, unter Zugrundelegung von etwa 10 *mm* für Ausflußkanal.

Bei Verwendung der Spezialtiegel entzündet man eine geringe Menge Thermit und gibt das restliche Quantum nach; der automatische Tiegel dagegen wird mit der Gesamtmenge gefüllt, selbst bei mehreren hundert Kilogramm, und dann oben angezündet.

Nachstehende Skizze zeigt, wie man zu verfahren hat, um entweder zuerst die Schlacke (Abb. 106) oder das Eisen mit dem zu bearbeitenden Stücke zur Berührung zu bringen (Abb. 107). Um letzteres zu erreichen, kann man entweder die Schlacke abgießen und dann das flüssige Eisen verwenden (Abb. 107), oder man benutzt einen automatischen Tiegel, welcher gestattet, das Eisen von unten zuerst aus dem Tiegel herausfließen zu lassen (Abb. 108). Auf diese Weise ist man durch entsprechende Wahl der Form und des Quantums Thermit in der Lage, das Werkstück ganz oder nur teilweise vom flüssigen Eisen umspülen zu lassen (Abb. 110). Aus Abb. 106 und 110 ist schließlich ersichtlich, wie sich Schlacke und Eisen verhalten, wenn der ganze Inhalt des Tiegels über den Rand

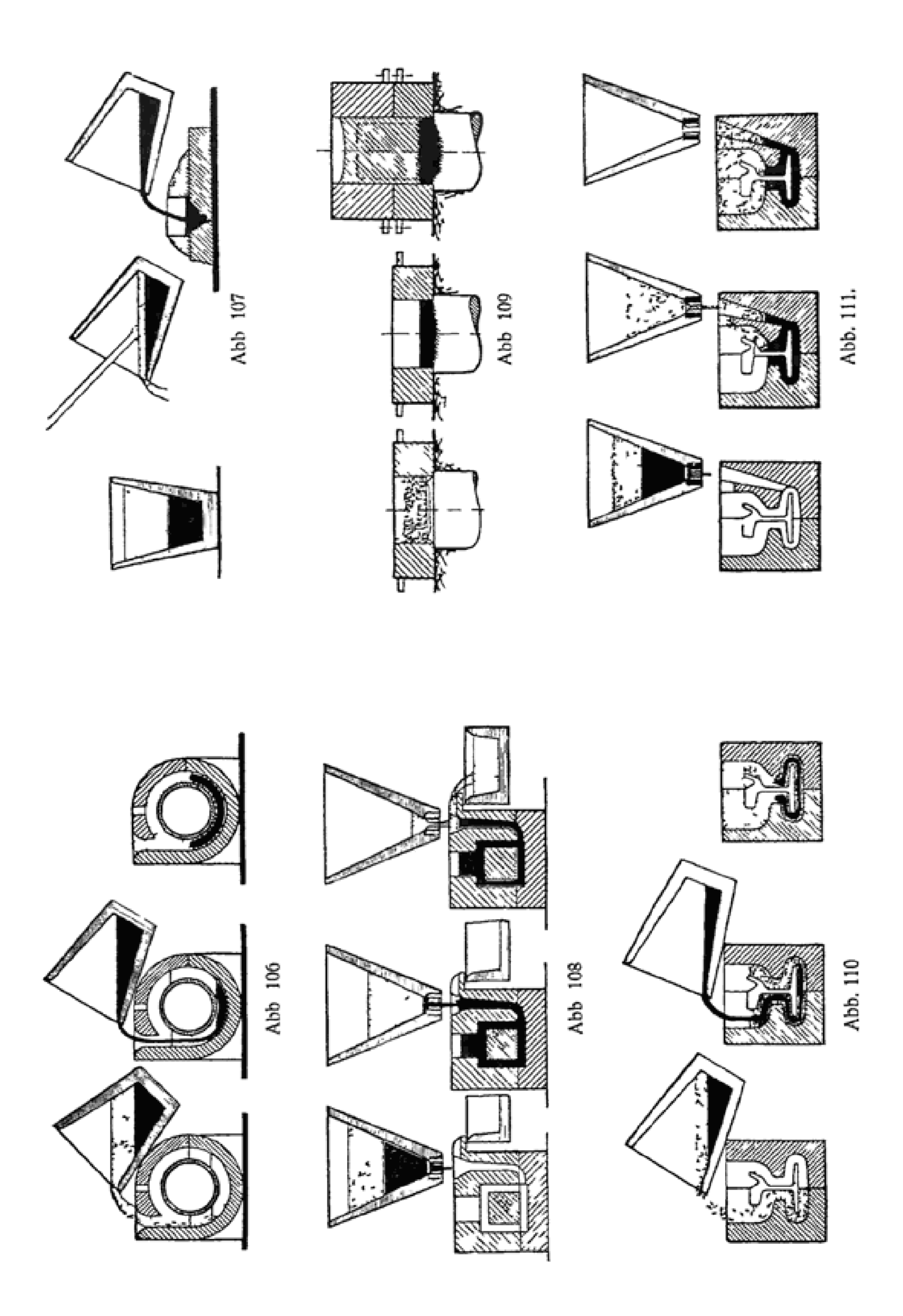


Abb 106

Abb 107

Abb 108

Abb 109

Abb. 110

Abb. 111.

entleert wird, also zuerst die Schlacke und dann das Eisen ausfließt, im Gegensatz zu Abb. 108 und 111. In manchen Fällen kann man den Thermit auch ohne jeden Tiegel verwenden, wobei allerdings gewisse Vorsichtsmaßregeln getroffen werden müssen, um eine Vereinigung des flüssigen Eisens mit dem Arbeitsstück zu erzielen, ohne daß dies durch die Schlacke verhindert wird (Abb. 109).

Je nachdem nur die Wärme ausgenutzt wird oder das Eisen selbst Verwendung findet, ergeben sich folgende verschiedene Anwendungen des Thermitverfahrens:

1. Die Stumpfschweißung für Rohre, Quadrat- und Rundstäbe u. s. w. und das lokale Erhitzen eiserner oder stählerner Konstruktionsteile (Abb. 106).

2. Die Ausbesserung kleiner Fehler in Guß- und Schmiedestücken (Abb. 107).

3. Das sog. automatische Verfahren zum Schweißen größerer Stahlguß-, Gußeisen- und Schmiedestücke (Abb. 108).

4. Die Schienenschweißung.

5. Das Anschweißen von Walzenzapfen durch Aufweichen der Bruchfläche mittels Thermits und Angießen eines neuen Stückes mit flüssigem Gußeisen oder Stahl (Abb. 109).

6. Verschiedene Anwendungen des Thermits im Hüttenbetriebe.

Bei allen diesen Verfahren ist man in der Lage, die für jeden einzelnen Zweck erforderliche Thermitmenge vorher genau zu bestimmen und abzuwägen, indem man die einmal experimentell festgelegten Normen unter Verwendung folgender Zahlen umrechnet: Das *spez. Gew.* des Thermits als Pulver ist ungefähr 1,4, nach der Reaktion ungefähr 4. Das Volumen ist zu einem Drittel ausgefüllt von Eisen und zu zwei Dritteln von Schlacke. Wird dem Thermit ein gewisser Zusatz von Eisenstangen gegeben, so ist dies bei der Berechnung des Volumens von Eisen zu berücksichtigen, wobei als *spez. Gew.* für Eisen etwa 8 angenommen werden kann.

Recht zahlreich sind die Abhandlungen, in welchen über die genaue Ausführung und Anwendung nähere Angaben gemacht werden. Im Polytechnischen Zentralblatt **1900**, 17, ferner *Journ. f. Gasbel.* **1900** und *Dinglers polytechn. Journ.* **318**, 47, 48 [1903] finden sich ausführliche Tabellen und Winke zum Schweißen von Rohren, Profileisen u. s. w. vermittels Thermits. Die zu schweißenden Flächen werden metallisch rein und lückenlos aufeinandergepreßt, dann wird in eine Form aus Gußeisen oder Eisenblech, welche die Schweißstelle umgibt, flüssige Thermitmasse aus einem „Spezialtiegel" eingegossen. Dadurch wird die Schweißstelle so hoch erhitzt, daß durch Anziehen der Schrauben des Klemmapparats eine Stumpfschweißung der aufeinandergepreßten Flächen eintritt. Ein derartig geschweißtes Rohr hat bei Dampfleitung selbst gegen die beste Flanschenverbindung den Vorteil, daß sie keinerlei Unterhaltungskosten fordert, da ein Undichtwerden durch Temperaturdifferenzen vollständig ausgeschlossen ist, was bei Flanschen nur durch häufiges Auswechseln der Dichtungsscheiben und Anziehen der Schrauben möglich ist.

In dem hocherhitzten Thermiteisen hat man ein vorzügliches Material, kleine Schönheitsfehler, defekte Stellen u. s. w. dadurch auszubessern, daß man nach Entfernen der Schlacke das flüssige Eisen auf die gut gereinigte und ev. erhitzte Stelle gießt, wobei es fest verschweißt. Handelt es sich um größere Mengen, so wendet man besser das automatische Verfahren an, wobei eine intensive Ausnutzung der Hitze stattfindet. Diese Art der Verwendung des Thermits ist für die Technik von großer Bedeutung, da sie gestattet, gebrochene Teile jeder Art, gebrochene Kurbelwellen, Schiffssteven, Schraubenwellen, Radspeichen, Lokomotivrahmen, Träger und Profileisen jeder Form und Dimension durch Umguß von Thermiteisen wieder zu vereinigen oder abgebrochene und schadhafte Teile neu anzugießen. Für derartige Arbeiten wendet man das Zwischengußverfahren an, bei welchem nur das Thermiteisen das Arbeitsstück umspült und infolge seiner hohen Überhitzung mit allen Metallteilen, mit denen es in Berührung kommt, verschmilzt; die Schlacke wird bei dieser Ausführungsart des automatischen Verfahrens nicht verwendet (*Stahl u. Eisen* **21**, 545 [1901] und 1155 [1901]; *Ztschr. angew. Chem.* **1902**, 699; Jahrb. d. Schiffsbautechn. Ges. **VII**, 188 [1906]).

Für das Zusammenschweißen von Straßenbahnschienen wird vorzugsweise eine Kombination der beiden Ausführungsarten angewendet, da der Schienenkopf seine Form behalten muß, Steg und Fuß dagegen mit Vorteil eine Verstärkung durch angeschmolzenes Thermiteisen erhalten. Die mit einem Klemmapparat eingespannten Schienen werden am Stoß mit einer Form aus feuerfestem Sand umgeben. In diese fließt (Abb. 111) durch einen seitlichen Einlaufkanal aus einem Spitztiegel das flüssige Thermiteisen, das Fuß und Steg miteinander verschweißt; die nachfolgende Schlacke umhüllt den Kopf der Schiene, der dadurch auf Schweißtemperatur gebracht wird und mit Hilfe des Klemmapparats stumpf geschweißt wird. Dieses Verfahren ist jedoch nur bei noch nicht eingepflastertem Geleise anwendbar. Ist der Schienenstrang bereits im Pflaster verlegt, dann wird auf eine Stumpfschweißung des Kopfes verzichtet und nur Fuß und Steg mit Thermiteisen umgossen. Die Anwendung dieser einfachen Umgießung erfordert aber ganz besondere Rücksichtnahme auf die klimatischen Verhältnisse. In besonderen Fällen kann auch für Schienenschweißungen das einfache Stumpfschweißverfahren, wie bei der Rohrschweißung beschrieben, angewendet werden (Abb. 106).

Zur Herstellung der Schienen wird in den letzten Jahren immer mehr kohlenstoffreicheres Material verwalzt; da hierdurch die Schweißbarkeit geringer wird, legt man zwischen die beiden Schienenenden ein verkupfertes oder vernickeltes Blech aus weichem Schmiedeeisen (Metallogenes

Verfahren *D. P. a.* G 34823 I,49 f 3), wodurch der Schweißstelle eine Festigkeit gegeben wird, die nicht von derjenigen der Schiene abweicht.

Die Vorteile einer verschweißten Schienenstrecke gegenüber einer mit Laschen verschraubten sind sehr groß. Die Lebensdauer des ganzen Geleises, aber auch die des umliegenden Pflasters wird hierdurch verlängert; die Anschaffungskosten für Laschen, ebenso die Unterhaltungskosten für das Nachziehen der Schrauben an den Laschen fallen ganz weg; die Schiene hat an der Schweißstelle dieselben Querschnitte, also auch Leitungsfähigkeit, wie an jedem beliebigen andern Teil; daher sind die für ungeschweißte Geleise erforderlichen Kupferverbinder, welche je zwei Schienenenden leitend verbinden, überflüssig. Stromverlust durch schlechte Verbinder oder vagabundierende Ströme sind ausgeschaltet. Das kontinuierliche Geleise gestattet den Fahrzeugen ein von Stößen und Erschütterungen freies Fahren, was auf den Verschleiß an rollendem Material und Schienen von großem Einfluß ist (*D. Straß.- u. Kleinb.-Ztg.* **1901**, 44; Techn. Mitt. **1910**, 38, 526).

Von den verschiedenen Schweißmethoden steht das aluminothermische, was sowohl Haltbarkeit als auch Einfachheit der Ausführung betrifft, an erster Stelle: Thermit, ein feuerfester Tiegel, eine Gußform, weniges Werkzeug zur mechanischen Bearbeitung des Stoßes vor und nach der Schweißung und ein sehr einfacher Apparat zum Ausrichten und Zusammenstauchen der schweißwarmen Schienenenden bilden die ganze Ausrüstung einer aus zwei bis fünf Mann bestehenden Schweißkolonne, welche bequem an einer Baustelle 15–20 Stöße pro Tag verschweißen kann. Während im Jahre 1900 etwa 1200 Stöße verschweißt wurden, waren es im Jahre 1910 bereits 73356 und im Jahre 1924 223000.

Abgebrochene Teile an Gußstücken, speziell die Zapfen an Walzen, werden in der Praxis oft derart repariert, daß man so lange flüssiges Eisen über die Bruchstelle fließen läßt, bis ein Erweichen derselben stattgefunden, worauf man den Zapfen angießt. Denselben Zweck kann man einfacher und billiger durch Thermit erreichen (Abb. 111), wobei pro Dezimeter nur 2 *kg* erforderlich sind. Nach Abziehen der Schlacke hat das Thermiteisen die Bruchstelle derart aufgeweicht, daß nachgegossenes Gußeisen oder flüssiger Stahl sich absolut fest mit dem Stück verbindet (Z. d. Walzwerke, 1902).

Außer den vorbeschriebenen Gebrauchsarten findet der Thermit in Hüttenwerken und Eisengießereien noch weitestgehende Verwendung, z. B. als sog. Titanthermit zum Entgasen und Reinigen des flüssigen Gußeisens zwecks Erzielung porenfreier dichter Güsse, zum Flüssighalten von Steigetrichtern und zur Vermeidung von Lunkern in Schmiedeblöcken und Gußstücken. Ausführlicher Bericht hierüber: *Journal of the Iron and Steel Institute* **1912**, Nr. 2, Vol. LXXXVI, 18/90.

Der Vorschlag, Thermit zum Erwärmen von Wasser und Speisen, sowie zum Erhitzen von Lötkolben, Nietbolzen u. dgl. zu verwenden, stammt vom Erfinder, u. zw. aus den Neunzigerjahren, wurde aber von ihm selbst nur versuchsweise durchgearbeitet. In die Praxis wurde eine derartige Ausnutzung der Wärme erst in den letzten Jahren von der Mox G. M. B. H., Berlin, durch das „Mox-Brikett“ eingeführt. Dieses besteht aus einer Kapsel in der Größe einer Taschenuhr (Abb. 112).

Abb. 112.





Mox-Heizbrikett.

Abb. 113.



Schnell-Lötkolben Mox.

in welche ungefähr 50 *g* eines aluminothermischen Gemisches gepreßt sind, das bei 6″ Brenndauer etwa 35 *Cal.* entwickelt. Das Verbrennungsprodukt ist nicht ein flüssiges Metall und Schlacke, sondern bildet infolge einiger Zuschläge einen sog. Sinterkörper. Es findet Verwendung: zum Anwärmen von Wasser und Speisen, zum Schmelzen von Blei und Legierungen in der „Schmelzpfanne Mox“, zum Erhitzen von Lötkolben (Abb. 113). Gerade bei dieser Anordnung zeigen sich große Vorteile gegenüber dem Koksofen beim Löten im Freien bei Sturm und Regen. In ähnlicher Weise lassen sich Vulkanisierapparate, Bandsägelötapparate, Brennstempel u. s. w. anwärmen. Da das Brikett auch „lose“ auf jeden Metallkörper gelegt werden kann, so ist es möglich, die Wärme zum Anheizen der Anlasser von Glühkopfmotoren oder Halbdieselmotoren zu verwenden. (*Chem. Ztrlbl.* **1927**, 1405).

Eine andere Art der Wärmeausnutzung findet bei Brandbomben statt, welche im Kriege hauptsächlich zum Zerstören von Gebäuden und Sammellagern Verwendung fanden: Der in einer Metallumhüllung befindliche, flüssige Brandstoff (Benzin, Petroleum) wird durch Thermit unter Zerstörung des Brennstoffbehälters zum Ausfließen und Entzünden gebracht; Löschversuche durch Wasser und Sand werden durch die weißglühende Thermitmasse dadurch verhindert, daß die Dämpfe

sich dauernd von neuem entzünden können. Zur Verhütung des zu schnellen Austrittes der Flüssigkeit und zum Schutze des Behälters beim Auftreffen am Ziel ist die Bombe auf der ganzen Außenfläche mit einem harzimprägnierten Hanfzopf fest umwickelt. Infolge ihres geringen Gewichtes und ihrer Schußsicherheit bei gleichzeitiger einfachster Handhabung kann sie von Luftschiffen und Flugzeugen unbedenklich in großer Zahl mitgenommen werden. Die Zündung erfolgt durch einen Aufschlagzünder. (Literatur: Festgabe 60. Geburtstag H. GOLDSCHMIDT).

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß in Amerika von Prof. BARNES, Montreal, Thermit zum Sprengen von Eisbergen mit Erfolg angewendet sein soll. Infolge von Gasbildungen beim Zusammentreffen von Wasser und flüssigem Thermit im Inneren der Eisberge sollen starke Explosionen stattfinden, die eine Sprengung der Eismassen bewirken.

Literatur: Gesammelte Veröffentlichungen von HANS GOLDSCHMIDT. Verlag W. Girardet, Essen 1914. – Aluminothermie von KARL GOLDSCHMIDT, Verlag S. Hirzel, Leipzig 1925. *Weil.*

Alumnol (*I. G.*), β-naphtholdisulfosaures Aluminium, das nach *D. R. P.* 74209 hergestellt wird, indem man entweder die Barium-, Blei- oder Kalksalze der β-Naphtholdisulfosäure mit Aluminiumsulfat umsetzt oder die freie Säure mit Tonerdehydrat kocht, filtriert und das Filtrat konzentriert. *Dohrn.*

Alypin (*I. G.*), Benzoyl-1,3-tetramethyldiamino-2-äthylisopropylalkohol-monochlorhydrat, wird nach *D. R. P.* 168491 folgendermaßen erhalten:

$$\begin{matrix} CH_2Cl & & CH_2Cl & & CH_2Cl & & CH_2\cdot N(CH_3)_2 & & CH_2\cdot N(CH_3)_2 \\ | & & | & & | & & | & & | \\ CO & \rightarrow & C_2H_5\cdot C\cdot O\cdot MgBr & \rightarrow & C_2H_5\cdot C\cdot OH & \rightarrow & C_2H_5\cdot C\cdot OH & \rightarrow & C_2H_5\cdot C\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ | & & | & & | & & | & & | \\ CH_2Cl & & CH_2Cl & & CH_2Cl & & CH_2\cdot N(CH_3)_2 & & CH_2\cdot N(CH_3)_2 \end{matrix}$$

Dichloraceton — β-Äthyldichlorhydrin — 1,3-Tetramethyldiamino-2-äthylisopropylalkohol — Alypinbase

Weißes, krystallinisches Pulver, das aus der Luft Feuchtigkeit anzieht, ohne sich äußerlich zu verändern. Das bei 100° getrocknete Präparat schmilzt bei 169°. Leicht löslich in Wasser zu einer neutralen, bitter schmeckenden Lösung, die durch kurzes Aufkochen sterilisierbar ist, ohne Zersetzung zu erleiden. Leicht löslich in Aceton und Alkohol, sehr schwer löslich in Äther.

Alypinnitrat ist ein weißes, krystallinisches, nicht hygroskopisches Pulver vom *Schmelzp.* 159°, das sich im übrigen wie das Chlorhydrat verhält. Alypin wurde 1905 als relativ ungiftiger Cocainersatz in den Arzneischatz eingeführt; es ruft keine Mydriasis hervor, auch keine Akkommodationsstörungen und keine Gefäßverengerung. Das Nitrat soll die Kombination mit Silbernitratlösungen ermöglichen. *Dohrn.*

Amalgame, s. Quecksilberlegierungen.

Amaranth B, G, M, WD und Z (*I. G.*), G (*Ciba*) 1878, saurer Azofarbstoff aus Naphthionsäure und β-Naphtholdisulfosäure R nach *D. R. P.* 3229 (*Friedländer* **1**, 377). Lebhaftes, billiges, alkaliempfindliches Fuchsinrot auf Wolle und Seide. Im Wolldruck mit Hydrosulfit NF ätzbar. Auch für Lebensmittel. *Ristenpart.*

$N{=}N$; HO; SO_3Na; SO_3Na; NaO_3S

Ameisensäure, HCO_2H, ist eine der am längsten bekannten organischen Säuren; denn schon im 17. Jahrhundert fand man, daß in den roten Ameisen, Formica rufa, eine Säure enthalten sei, welchem Vorkommen die Säure auch ihren Namen, Acidum formicicum, Formylsäure, zu verdanken hat.

Sie ist in der belebten Natur sehr verbreitet, in tierischen Organen und Sekreten, in vielen Pflanzen und pflanzlichen Sekreten. Sie bildet sich bei einer großen Anzahl chemischer und physiologisch-chemischer Reaktionen, z. B. bei Gärungsvorgängen; doch sind bei rein chemischen Reaktionen häufig nur ihre

weiteren Zersetzungsprodukte, wie Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasser, aufzufinden. Ameisensäure ist bei der Verarbeitung von Holz auf Zellstoff ein regelmäßiger Bestandteil der Kochsäfte. Interessant ist ihre Bildung bei der Verbrennung von Kohlenoxyd (Leuchtgas, Methan u. s. w.), wobei sie als notwendiges Zwischenprodukt nach den Gleichungen:

$$CO + H_2O = HCO_2H;\ HCO_2H = CO_2 - H_2$$

die Verbrennung des Kohlenoxyds ermöglicht. Der verbrennende Wasserstoff liefert das Wasser immer wieder zurück, das in diesem Sinne als echter Katalysator wirkt: Unentbehrlichkeit von Wasserspuren. Daher ist Ameisensäure in der Luft, wo Flammen brennen, immer enthalten (WIELAND, *B.* **45**, 681, 2613).

Entstehung. DÖBEREINER hat bereits in den Vierzigerjahren des vorigen Jahrhunderts vorgeschlagen, die Ameisensäure durch Oxydation von Stärke, Zucker u. s. w. mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure oder aus Holzgeist nach Art der Schnellessigfabrikation herzustellen. Dieses letztere Verfahren fand aber keine technische Bedeutung, weil man keinen reinen Methylalkohol herzustellen verstand und andererseits vollständig übersehen hatte, daß die Bildung der Ameisensäure nicht wie die analoge Essigbildung durch Bakterien unterstützt werden kann (JODIN, *Compt. rend. Acad. Sciences* **61**, 412 [1865]; *Moniteur* **1866**, 66). CH. GERHARDT hat ferner in seinem Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. I, 262, darauf hingewiesen, daß Oxalsäure, die mit indifferenten Substanzen, wie Sand, gemischt ist, bei der Destillation in Ameisensäure und Kohlensäure zerfällt:

$$HO_2C \cdot CO_2H = HCO_2H + CO_2.$$

Im Jahre 1855 hat dann BERTHELOT Glycerin an Stelle des Sandes benutzt. LORIN hat dieses Verfahren genau durchgearbeitet, und es gelang ihm, auf diese Weise Ameisensäure von 50—75% herzustellen. Der chemische Vorgang hierbei ist der folgende: Die Oxalsäure zerfällt beim Erhitzen in Kohlensäure, Ameisensäure und Wasser, wobei die Ameisensäure sich mit dem Glycerin in Ameisensäureglycerid umsetzt:

$$C_3H_5(OH)_3 + HCO_2H = C_3H_5(OH)_2 \cdot O \cdot CHO + H_2O.$$

Trägt man aufs neue krystallisierte Oxalsäure ein, so wird durch das Krystallwasser der Ester verseift, die Ameisensäure destilliert über, und das Glycerin wird regeneriert. Obgleich nun dieses Verfahren sehr gute Ausbeuten liefert und keine komplizierte Apparatur benötigt, so erwies es sich doch zu teuer, um Ameisensäure technisch herzustellen. Erst als die Technik scheinbar einen Umweg einschlug, von der direkten Gewinnung der freien Ameisensäure Abstand nahm und erst Formiate darstellte, um aus diesen dann die freie Säure zu gewinnen, gelang es, die Ameisensäure zu billigen Preisen der Industrie zur Verfügung zu stellen. Da ferner die Alkaliformiate sich beim Erhitzen leicht in Oxalate verwandeln, so wird heute die Oxalsäure aus den Formiaten hergestellt, also gerade der umgekehrte Weg wie früher angewendet.

Formiate bilden sich ganz allgemein, wenn Kohlenoxyd mit geeigneten Basen unter passenden Bedingungen zur Reaktion gebracht wird. Z. B. entsteht aus Ätznatron nach der Gleichung: $NaOH + CO = HCO_2Na$ Natriumformiat, welches durch Destillation mit Schwefelsäure freie Ameisensäure liefert. Nicht nur die starken Basen sind zu dieser Umsetzung befähigt, sondern es können Formiate auch mit den schwächeren Erdalkalien, ja selbst mit Ammoniak und organischen Basen erzeugt werden, nur müssen die Reaktionsbedingungen der jeweils verwendeten Base angepaßt werden (*Chem. Ztrbl.* **1924**, I, 2096). Diese Reaktion ist von fundamentaler Bedeutung für die technische Herstellung der Ameisensäure geworden; sie wurde im Jahre 1855 von BERTHELOT (*Ann. Chim.* **3**, 61, 463) unter Verwendung von Ätzalkalien aufgefunden.

Die Umsetzung verlief aber bei gewöhnlicher Temperatur außerordentlich langsam und benötigte selbst bei 100° mehrtägiges Erhitzen. Im Jahre 1880 haben

dann V. MERZ und J. TIBIRIÇÁ die Versuche von BERTHELOT wieder aufgenommen (*B.* 13, 23) und an Stelle von Ätzalkali Natronkalk mit feuchtem Kohlenoxyd zur Umsetzung benutzt. Das im Natronkalk vorhandene Natron konnte zu 80% in Formiat umgewandelt werden; jedoch verlief die Umsetzung, die zwischen 170—200° durchgeführt wurde, auch hier noch relativ langsam, und ein Teil des Kohlenoxyds entwich unabsorbiert. Erst im Jahre 1894 gelang es M. GOLDSCHMIDT in Cöpenick b. Berlin (*D. R. P.* 86419), die BERTHELOTsche Reaktion derart zu verbessern, daß sie für die technische Herstellung der Formiate brauchbar wurde. Diese außerordentlich bedeutsame Verbesserung bestand darin, daß er das Kohlenoxyd nicht bei gewöhnlichem Drucke, sondern unter einem Überdruck auf Ätzalkalien oder alkalische Erden einwirken ließ. Durch diese Arbeitsmethode setzte GOLDSCHMIDT die von MERZ und TIBIRIÇÁ festgestellte Reaktionstemperatur um 50—70° herab und erzielte fast theoretische Ausbeuten. GOLDSCHMIDT ersetzte den Natronkalk durch eine leicht herstellbare Mischung von fein gepulvertem Ätznatron mit Kalk oder Kohle. Zur Ausbeutung des GOLDSCHMIDTschen Verfahrens wurde die NITRITFABRIK A.-G. CÖPENICK gegründet, in der Salpeter mittels Natriumformiats in Natriumnitrit verwandelt werden sollte. Erst als es sich zeigte, daß die Gewinnung von Nitriten nach dieser Methode unrentabel ist, wandte man sich dem Studium der Gewinnung der freien Ameisensäure zu.

Eine wesentliche Verbesserung des GOLDSCHMIDTschen Verfahrens ist im *D. R. P.* 179 515 der ELEKTROCHEMISCHEN WERKE BITTERFELD beschrieben. Hiernach ist die Herstellung von Formiaten aus festem Ätzalkali und Kohlenoxyd in der Wärme unter Druck dadurch gekennzeichnet, daß das Ätzalkali ohne Beimischung von Verteilungsstoffen in groben Stücken zur Verwendung gelangt und während der Einwirkung durch ein Rührwerk bewegt wird (vgl. Technische Herstellung). Offenbar werden hierdurch stets neue Partien des Ätzalkalis von der oberflächlich gebildeten Formiatschicht befreit und der Einwirkung des Kohlenoxyds zugänglich gemacht, mit dem Erfolge, daß das Ätzalkali quantitativ in Formiat übergeht. Dieses Verfahren vermeidet also die Verdünnungsmittel des *D. R. P.* 86419 sowie besonders das lästige Pulverisieren des Ätzalkalis und ist ihm deshalb überlegen.

Die später gemachten Verbesserungen in der Formiatherstellung sind zwar bedeutend hinsichtlich Erniedrigung des Gestehungspreises, erscheinen jedoch nur als verschiedene Varianten des Gedankens, Kohlenoxyd auf Basen unter Druck einwirken zu lassen, um zu Formiaten zu gelangen.

Nach den geschilderten Verfahren wird also Ätzalkali in Formiat verwandelt, welch letzteres bei der Freimachung der Ameisensäure durch Destillation mit Schwefelsäure Alkalisulfat als Abfallprodukt liefert. Eine Herabsetzung der Produktionskosten war möglich, wenn es gelang, entweder das teure Ätzalkali, z. B. Ätznatron, durch ein wohlfeileres Alkali zu ersetzen, oder als Nebenprodukt ein wertvolleres Sulfat, als es z. B. das Glaubersalz ist, zu gewinnen. Beide Wege sind beschritten worden.

Nach dem nassen Verfahren des *D. R. P.* 209 417 von R. KOEPP & Co., Östrich, und dem sehr wichtigen *Zus. P.* 212 641 wird nicht mehr mit festem Alkali gearbeitet, sondern mit einer verdünnten Natronlauge. Daß die Verwendung von Natronlauge an Stelle des festen Ätznatrons einen Fortschritt bedeutet, leuchtet ein, wenn man bedenkt, daß das teure und lästige Eindampfen der Ätznatronlösungen zuletzt auf freiem Feuer bei hoher Temperatur umgangen wird, während die beim nassen Verfahren erhaltene Formiatlösung sehr leicht und mit geringeren Kosten zur völligen Trockne gebracht werden kann. Eine Überlegenheit sichert sich nun das nasse Verfahren, wenn unter Zugrundelegung des *Zus. P.* 212 641 mit Ätzkalk und Natriumsulfat gearbeitet wird. Bekanntlich bildet sich aus Calciumhydroxyd und Natriumsulfat in wässeriger Lösung ein Gleichgewicht zwischen Gips, Calciumhydroxyd, Glaubersalz und Ätznatron:

$$Ca(OH)_2 + Na_2SO_4 \rightleftarrows CaSO_4 + 2\,NaOH,$$

das bei niederen Temperaturen und *konz.* Lösungen stark nach links verschoben ist, während bei erhöhter Temperatur unter Druck ansehnliche Mengen Ätznatron in Lösung sind.

Nach LUNGE, Sodaindustrie. 3. Aufl., S. 218, erhält man bei gewöhnlichem Druck in einigermaßen *konz.* Lösungen (15 Tl. Wasser auf 1 Tl. Na_2SO_4 — 1 Tl. CaO) 6,55%, bei Gegenwart von 150 Tl. Wasser auf 1 Tl. Na_2SO_4 28,8%, bei „Hochdruck" mit 6 Tl. Wasser 3,1%, mit 10 Tl. Wasser 11,2%, mit 25 Tl. Wasser 31,7% Umsetzung des Natriumsulfats.

Behandelt man nun ein derartiges Gemisch von Ätzkalk und Natriumsulfat in Wasser mit Kohlenoxydgas unter Druck und bei höherer Temperatur, so wird die jeweils vorhandene Menge von Ätznatron rasch zur Formiatbildung verbraucht; da hierdurch aber das Gleichgewicht gestört wird, muß das Kalk-Natriumsulfat-Gemisch zwangläufig neue Mengen Ätznatron nachliefern, bis am Ende alles Natriumsulfat aufgebraucht ist unter Bildung der äquivalenten Menge Natriumformiat und Gips. Letzterer kann abfiltriert und die Formiatlösung eingedampft werden. Bei der Umwandlung des Natriumformiates mittels Schwefelsäure in Ameisensäure wird das Natriumsulfat regeneriert und dann natürlich wieder in den Prozeß zurückgeführt.

Das so für die Formiatreaktion in gelöster Form zur Verfügung stehende Ätznatron ist wegen der billigen Ausgangsmaterialien dem festen Ätznatron ganz bedeutend überlegen. Aber auch die Verfahren, die sich der Soda als Grundlage der Formiatfabrikation bedienen wollen, sind in dieser Hinsicht dem Kalk-Natriumsulfat-Verfahren unterlegen.

Gewisse Nachteile des Kalk-Natriumsulfat-Verfahrens fallen angesichts des billigen Gestehungspreises des Ätznatrons nicht sehr in Betracht. Als solche sind zu nennen: 1. daß die beiden Reaktionsprodukte Gips und Natriumformiat anscheinend selbst miteinander, wenn auch in geringem Betrage, reagieren im Sinne der Formulierung:

$$CaSO_4 + 2\,Na\,CO_2H \rightleftarrows Ca(CO_2H)_2 + Na_2SO_4,$$

wobei also Calciumformiat und Natriumsulfat entstehen. Bekannt ist ja, daß viele Salze die Löslichkeit des Gipses in Wasser erhöhen, indem vielleicht ähnliche Umsetzungen eintreten. Man findet tatsächlich, daß der Calciumgehalt der erzeugten Formiatlösungen stets höher ist als der Gipslöslichkeit, die bei Temperaturen zwischen 0^0 und 90^0 zwischen 0,22 und 0,27 $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$ pro 100 Tl. Wasser beträgt, entspricht. Zwar ist dies für die Darstellung von Ameisensäure ohne Belang, doch müssen die Formiatlösungen, wenn es sich um die Gewinnung von Natriumformiat für die Oxalatfabrikation (s. Oxalsäure) handelt, zuvor entkalkt werden, da sonst ganz ungenügende Ausbeuten an Natriumoxalat bei der Rösterei des Natriumformiats erzielt werden. Dies bedeutet also eine Operation mehr gegenüber dem Ätznatronverfahren, welches sofort ein brauchbares Produkt liefert. Ein fernerer Nachteil ist zu erblicken in dem als wertlos anzusehenden, in großen Mengen anfallenden Gips. Gliedert man eine Gipsbrennerei an, so deckt der Erlös aus dem Verkauf des gebrannten Gipses erfahrungsgemäß gerade die Fabrikationsunkosten.

Ein anderer Weg, das teure Ätznatron zu vermeiden, ist in dem *D. R. P.* 383 538 der *BASF* beschritten worden. Man läßt Kohlenoxyd auf Hydroxyde der Erdalkalien bei Gegenwart einer beschränkten Menge Wasser einwirken, indem man während der Umsetzung für mechanische Zerkleinerung Sorge trägt. Nach dem Patent gelingt es bei 200^0 und 60 *Atm.* Kohlenoxyddruck in einer Schüttelbombe, die zur mechanischen Zerkleinerung des Calciumhydroxyds eine größere Anzahl Eisenkugeln enthält, die Reaktion in $^1/_2{}^h$ zu Ende zu führen. Man erhält also Calciumformiat, welches für die Ameisensäuredarstellung dient. Handelt es sich um die Darstellung von Natriumformiat für die Oxalsäurefabrikation, so setzt man nach dem *D. R. P.* 325 638 der ELEKTROCHEMISCHEN WERKE BITTERFELD und DR. BOSSHARD und STRAUSS das primär gewonnene Calciumformiat in wässeriger Lösung mit Natriumsulfat derart um, daß auf 12 *Mol.* des ersten nur 10 *Mol.* des zweiten zur Anwendung gelangen. Es setzen sich dann 96% des Alkalisulfates um,

der Rest von 4% ist ohne Bedeutung für die Oxalatfabrikation. Eine absolut notwendige Entkalkung ist dann, ev. nach dem *D. R. P.* 303 894 der ELEKTROCHEMISCHEN WERKE, Berlin, und STRAUSS, Bitterfeld, mit Natriumoxalat vorzunehmen. Zur Ausführung des Verfahrens der Calciumformiatgewinnung ist es notwendig, relativ reines Kohlenoxyd von 90% und darüber zur Verfügung zu haben, welches man z. B. durch Verbrennung von Koks in Sauerstoff erhält.

Beim Vergleich des soeben geschilderten Verfahrens mit dem Kalk-Natriumsulfat-Verfahren, welches mit Generatorgas (aus etwa 30% Kohlenoxyd und 70% Stickstoff bestehend) durchführbar ist, scheint ein Nachteil des ersteren darin zu bestehen, daß relativ reines Kohlenoxydgas bereitet werden muß, welches außerdem unter viel höherem Druck anzuwenden ist. Wenn allerdings eine LINDE-Anlage zur Erzeugung reinen Sauerstoffs in Betrieb gehalten werden muß, besonders wenn es sich nur um einen kleinen Typ handelt, welcher bekanntlich unrationeller arbeitet als große Anlagen (s. Luft, flüssige), so ist im Vergleich dazu das Generatorgas billiger zu haben. Es kommt hierbei sehr auf örtliche Verhältnisse und die Größe der Anlage an, welcher Arbeitsweise der Vorzug zu geben ist. Wenn beispielsweise infolge Bestehens einer elektrolytischen Anlage zur Herstellung von Wasserstoff der nebenbei gewonnene Sauerstoff Verwendung zur Erzeugung von hochprozentigem Kohlenoxydgas finden kann, so verringert sich der Gestehungspreis des Gases ganz erheblich. Der weitere, nur kleine Nachteil, der damit verbunden ist, daß das Gas unter höherem Druck anzuwenden ist, wird wieder ausgeglichen einerseits dadurch, daß nur der dritte Teil des Gases zu komprimieren, zu reinigen u. s. w. ist, während bei dem nassen Verfahren unter Anwendung von Generatorgas der Stickstoff durch die ganze Apparatur mit hindurchgeschleppt werden muß, und andererseits durch den großen Vorteil, daß bereits nahezu trockenes Formiat gewonnen wird, was für die Gewinnung von Ameisensäure sehr ins Gewicht fällt. Es kommen also die Kosten des Eindampfens der Formiatlösungen des nassen Verfahrens in Fortfall.

Es muß noch der Fall betrachtet werden, daß es sich um die Gewinnung von Natriumformiat für die Oxalatfabrikation handelt. Da primär gewonnenes Calciumformiat in Wasser aufgelöst werden muß, um die Umsetzung mit Natriumsulfat vorzunehmen, so sind hier also die gleichen Kosten für Verdampfung wässeriger Lösungen wie beim nassen Verfahren in Rechnung zu stellen, so daß unter Berücksichtigung des billigeren Generatorgases und des niedrigeren Druckes für diese Fabrikation dem nassen Verfahren vielleicht der Vorzug gegeben werden dürfte.

Es wird heute bereits auch das nasse Verfahren unter Anwendung hochprozentigen Kohlenoxyds in der Technik ausgeübt. Dies ist zweifellos stets dann die ideale Ausführungsform des Verfahrens, wenn die Herstellung des Gases sich nicht teurer stellt als die des in Form von Generatorgas zur Verfügung stehenden Kohlenoxyds. Tatsache ist, daß heute sowohl nach dem Ätznatronverfahren als auch nach dem nassen und dem Calciumformiatverfahren gearbeitet wird. Daß das erste Verfahren noch nicht verlassen worden ist, findet in seiner zweifellos einfacheren Apparatur nur eine unzureichende Erklärung; vielmehr dürften besondere Umstände dafür maßgebend sein, wie z. B. wenn das Ätznatron als Nebenprodukt einer anderen Fabrikation gewonnen wird und demgemäß billiger kalkuliert werden kann.

Eine sehr interessante Variante der Formiatherstellung ist durch die *D. R. P.* 390 798, 392 409 und 414 257 von KURT H. MEYER in Verbindung mit der *BASF* bekanntgeworden. Nach dem ersten Patent gewinnt man Formamid aus Kohlenoxyd und Ammoniak bei Temperaturen oberhalb 100° unter hohem Druck und ev. unter Zusatz katalytisch wirkender Substanzen, wie Bimsstein, Tonscherben, Tonerde, Metalle u. dgl., besonders Kupfer und Wasser. Das anscheinend wichtigere *Zus. P.* schützt das Verfahren zur Herstellung von Ammoniumformiat nach dem gleichen Prinzip, indem in Gegenwart erheblicher Mengen Wasser gearbeitet wird, während

das letzte Patent die Gewinnung von Ameisensäure aus Gemischen von Ammoniumformiat mit Formamid betrifft. — Es ist zwar schon lange bekannt, daß aus Ammoniak, Kohlenoxyd und Wasser Ammoniumformiat gebildet wird (*D. R. P.* 78573 von DE LAMBILLY, DUBOSC, Rev. Produits chim. 27, 433), doch handelt es sich nur um eine interessante Bildungsweise, die wegen ganz ungenügender Ausbeute für eine technische Verwertung nicht in Frage kommt. Erst durch die Anwendung eines hohen Druckes, in den Patentschriften sind Kohlenoxyddrucke von 90—100 *Atm.* angegeben, werden gute Ausbeuten erzielt. Über das Gleichgewicht zwischen Kohlenoxyd, Ammoniak und Formamid bei verschiedenen Temperaturen vgl. K. H. MEYER, *B.* 54, 1707; 55, 857.

Dieses Verfahren kann als eine ideale Lösung des Problems der Ameisensäuredarstellung angesehen werden. Bekanntlich wird bei den modernen Ammoniakgewinnungsverfahren Ammoniak unter hohem Druck erzeugt, welches zum größten Teil in Ammoniumsulfat für Düngemittel umgewandelt wird. Die Patente gestatten nun, unter Vermittelung von Ammoniumformiat bzw. Formamid, 2 wertvolle Produkte: Ameisensäure und Ammoniumsulfat darzustellen, ohne daß wie früher Abfallprodukte, wie Glaubersalz beim Ätznatronverfahren oder Gips bei den Kalkverfahren, in Kauf zu nehmen sind. Soweit bekannt, wird das Ammoniakverfahren zur Gewinnung von Ameisensäure noch nicht praktisch durchgeführt. Über die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens können Angaben nicht gemacht werden.

Es ist noch eine Anzahl Verfahren zur Herstellung von Ameisensäure bekanntgeworden, zum Teil von patentrechtlich-taktischer Bedeutung, zum Teil nur gelegentlich unter besonderen Umständen anwendbar. Andere sind interessant, aber ohne praktische Bedeutung, weil nicht konkurrenzfähig.

Im folgenden sollen sie kurz besprochen werden:

1. Verfahren, ausgehend von Ätznatron: *D. P. a.* N 8191, *Friedländer* 11, 74, der NITRITFABRIK A.-G., Cöpenick, gekennzeichnet durch einen geringen Wasserzusatz zur Reaktionsbeschleunigung, ein Hilfsmittel, das gelegentlich angewendet werden muß; *D. P. a.* G 26964, *Friedländer* 10, 43, von GOLDSCHMIDT, Dresden, gekennzeichnet durch Verwendung von Schwermetalloxyden und Hydroxyden der alkalischen Erden, gleichfalls zur Reaktionsbeschleunigung; das *D. R. P.* 248254 von A. HEMPEL, Leipzig-Oetzsch, gekennzeichnet dadurch, daß umgekehrt das Ätznatron zum komprimierten Kohlenoxydgas gegeben wird; das *E. P.* 174125 der OLDBURY ELECTRO CHEMICAL Co, Niagara-Falls, New York, gekennzeichnet durch Verwendung von Natronlauge und verteilend wirken sollenden, indifferenten, suspendierten Stoffen. — Die Verfahren bringen keine wesentlich neuen Gesichtspunkte und sind teilweise nur als Umgehungsversuche anzusprechen.

2. Verfahren, ausgehend von Alkalicarbonaten: Das *D. R. P.* 212844 von *M. L. B.* ist gekennzeichnet durch Verwendung von calciniertem Alkalicarbonat und trockenem Kalkhydrat. Das *E. P.* 170185 der OLDBURY ELECTRO CHEMICAL Co, Niagara-Falls, New York, behandelt die Darstellung von Formiaten aus Erdalkalihydraten und einer Lösung eines Alkalicarbonates mit Kohlenoxyd bei 100° unter Druck. — Interessant, wenn auch ohne technische Bedeutung, sind dagegen die *D. R. P.* 283895 und 337503 von G. BREDIG und SIDNEY R. CARTER, Karlsruhe, die die Reduktion von Bicarbonaten bzw. Salzen, wie Borax oder Phenolnatrium, in Gegenwart von Kohlensäure, mit Wasserstoff unter hohem Druck und Zuhilfenahme von Katalysatoren (Platinmetalle!) schützen. Nach dem im *D. R. P.* 283895 gegebenen Beispiel werden 75% des angewendeten Kaliumbicarbonates in das Kaliumsalz der Ameisensäure übergeführt.

3. Verschiedene Verfahren: Das Verfahren des *D. R. P.* 243225 der CHEM. FABRIK GRÜNAU, LANDSHOFF & MEYER, A.-G., Grünau-Mark, ist deswegen von Interesse, weil es eine Anwendung des SOLVAY-Sodaprozesses auf die Ameisensäurefabrikation darstellt; praktisches Interesse besitzt es jedoch nicht. — Die *D. P. a.* B 56323 (*Friedländer* 11, 76) der CHEM. WERKE VORM. DR. H. BYK, Charlottenburg, behandelt die Darstellung von Formiaten aus Salzen organischer Säuren durch Einwirkung von Kohlenoxyd; die *D. P. a.* M 33637 (*Friedländer* 10, 43) von *Merck*, die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Aluminatverbindungen der Alkalien. Technisches Interesse dürften beide Verfahren nicht haben. — Die Verfahren nach *D. R. P.* 281044 von DR. HAAKH, Dessau, *D. R. P.* 369370 der NORSK HYDRO-ELEKTRISK KVAELSTOFACTIESELSKAB, Kristiania, *D. R. P.* 243797 von SULZER-RIETER, Aadorf, behandeln die Darstellung von Ameisensäure aus Cyaniden und Ferrocyaniden. Ihnen ist jeder technische Wert abzusprechen.

Eine Ausführungsform des Kalk-Natriumsulfat-Verfahrens nach KOEPP ist durch die *D. R. P.* 365012 und 367488 von DR. ENDERLI geschützt. Darnach soll höhere Natriumsulfatkonzentration hemmend auf die Kohlenoxydabsorption wirken. In dem *D. R. P.* 345049 beschreibt ENDERLI die Darstellung einer basischen Natriumcalciumsulfatverbindung von der angeblichen Formel $Na_4Ca_3(SO_4)_4(OH)_2$, deren Löslichkeit in Wasser bei der Temperatur von 170° und Gegenwart von Calciumsulfat und Calciumhydroxyd als Bodenkörper etwa 7% (auf Natriumsulfat berechnet) betragen soll. Diese will er für die Reaktion in obigem Sinne in Anwendung bringen. Im *D. R. P.* 367488 setzt er die Konzentration

an Natriumsulfat noch unter die im *D. R. P.* 365 012 angegebene herab. Durch diese Maßnahmen soll angeblich die Reaktionsgeschwindigkeit um 100% und mehr erhöht werden. Da andererseits Natriumformiat die Kohlenoxydabsorption nicht verzögern soll, kann man Formiatlösungen höherer Konzentration erzielen, indem Natriumsulfat oder basisches Natriumcalciumsulfat in dem Maße, wie diese durch den Fortgang der Reaktion verbraucht werden. nach und nach eingetragen wird. Analytische Beweise für die Existenz einer basischen Natriumcalciumsulfatverbindung sind im *D. R. P.* 345 049 nicht gegeben. Allerdings läßt die Angabe, daß auf Zugabe von Calciumsulfat und Calciumhydroxyd der Gehalt einer gesättigten Lösung des basischen Salzes an Natriumsulfat von 12% auf 7% heruntergeht, die Möglichkeit der Existenz einer derartigen Verbindung vermuten, doch scheint es. daß diese eigentümlichen Verhältnisse keineswegs genügend geklärt sind. – In der *D. P. a.* K 92482 beanspruchen KOEPP CO. und DR. BADENHAUSEN, Östrich, den Schutz für ein Verfahren zur Herstellung von Natriumformiat durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf eine Natriumsulfatlösung in Gegenwart von Kalk und festem Natriumcalciumsulfat, indem die Reaktion bei ständiger Gegenwart von Alkaliformiat in Konzentrationen von z. B. 10% und mehr durchgeführt wird. Neben einer Reaktionsbeschleunigung soll gleichzeitig eine leicht filtrierbare und auswaschbare Form des in der Reaktion entstehenden Calciumsulfates resultieren.

Hingewiesen sei ferner noch auf das Canad. P. 262 812 (*Chem. Ztrlbl.* **1927**, II, 864) der SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE LA GRANDE PAROISSE, AZOTE & PRODUITS CHIMIQUES. Darnach wird ein Gasgemisch, bestehend aus Kohlenoxyd, Stickstoff und Wasserstoff, oder ein Gemisch von Wassergas und Stickstoff in Gegenwart eines Katalysators mit *konz.* alkalischen Lösungen, wie z. B. Sodalösung und Kalkmilch, unter Druck umgesetzt. Hier wird das Kohlenoxyd restlos unter Bildung von Salzen der Ameisensäure umgesetzt, während ein für die Herstellung von synthetischem Ammoniak geeignetes Gasgemisch von N_2 und H_2 als Nebenprodukt erhalten wird. Das Verfahren kann in Spezialfällen gute Dienste leisten.

Nach der Reaktion $CO + H_2O = HCO_2H$ bzw. $CO_2 + H_2 = HCO_2H$ bildet sich Ameisensäure. So verlockend der Gedanke erscheint, auf diesem Wege Ameisensäure zu erzeugen, so sind die vorliegenden Veröffentlichungen doch keineswegs ermutigend. Nach dem *D. R. P.* 339 946 von BREDIG und CARTER, Karlsruhe, erhält man z. B. unter Verwendung von Palladiummohr bei 110 *Atm.* und 20° eine etwa 1%ige Ameisensäure. Vgl. auch *Chem. Ztrbl.* **1924**, II, 2419, SCHRADER: Über die Ameisensäurebildung aus Kohlenoxyd und Wasser bzw. Kohlensäure und Wasserstoff.

Technische Darstellungsmethoden. Für die Gewinnung eines brauchbaren Natriumformiates ist die Herstellung eines guten Generatorgases außerordentlich wichtig, und deshalb soll mit seiner technischen Herstellung begonnen werden.

A. Herstellung des Generatorgases.

In geeignet konstruierten Generatoren wird Koks unter Zuführung der nötigen Luft verbrannt. Besonders bewährt haben sich die von A. SCHLOSS zuerst in diese Technik eingeführten und von J. PINTSCH A.-G., Berlin, gebauten Abstichgeneratoren (Abb. 114, 115), die die früheren Generatortypen verdrängt haben. Die letzteren hatten in mehrfacher Beziehung Mängel: Bekanntlich war es eine außerordentlich lästige Arbeit, den Generator zu entschlacken, ganz abgesehen davon, daß während der Periode des Entschlackens das erzeugte Gas minderwertig war. Man mußte daher stets einen Reservegenerator in Bereitschaft halten, der während dieser Zeit die Gaserzeugung übernahm. Beim Abstichgenerator hingegen wird die Temperatur des unteren Teils bis zum Dünnflüssigwerden der Schlacke gesteigert und dadurch die Möglichkeit gegeben, die Schlacke, ähnlich wie beim Hochofen von Zeit zu Zeit abzustechen. Empfehlenswert ist es, einige Prozente des Koksgewichtes an geeigneten Zuschlägen mit durchzusetzen, um die Schlacke dünnflüssig zu machen. Da der im Generator herrschenden hohen Temperatur auf die Dauer kein keramischer Stoff, mit dem der Blechmantel ausgekleidet ist, widersteht, kühlt man den Mantel außen mit Wasser. Auf diese Weise wird die Auskleidung des Generators auf lange Zeit geschützt, so daß im Gegensatz zu den früher üblichen Generatoren die Ausmauerung jahrelang hält. Die Vergasungsluft wird, wie beim Hochofen, durch wassergekühlte Winddüsen zugeführt (Abb. 114 und 115). Ein weiterer Vorzug der Abstichgeneratoren ist die Gleichmäßigkeit in der Zusammensetzung des Gases, die auch während der kurzen Zeit des Abstechens aufrechterhalten bleibt. Die Abstichgeneratoren werden neuerdings in allen Größen, bis über 100 *t* Durchsatz in 24ʰ, gebaut, so wie die Technik sie erfordert.

Bei ideal geleiteter Vergasung reinen Kohlenstoffs würde das abziehende Gas 34,7% Kohlenoxyd enthalten. Praktisch wird diese Höchstzahl mit keinem Generator erreicht, da einerseits kein reiner Kohlenstoff, sondern Koks mit schwankender

Zusammensetzung angewendet wird und andererseits die Reaktion nicht so durchgeführt werden kann, daß der Kohlenstoffgehalt des Koks mit der theoretisch gerade notwendigen Luftmenge zu Kohlenoxyd verbrennt. Die praktisch günstigsten Ergebnisse stellen etwa einen Gehalt von 32% Kohlenoxyd, entsprechender Menge Stickstoff und 0,3% Kohlendioxyd im Rohgase dar. Schwefel ist immer in der Menge im Rohgase enthalten, wie er im Koks vorhanden war, ebenso Wasserstoff entsprechend chemisch gebundenem Wasserstoff und der Feuchtigkeit des Koks. Man rechnet praktisch mit folgenden Zahlen: 1 *kg* Koks liefert 5 m^3 Generatorgas der angegebenen Zusammensetzung. 1 m^3 des Gases wiegt 1,25 *kg*. Für die Güte des Generatorgases ist die Auswahl des Koks, seine Korngröße, sein Schwefel-, Aschen- und Feuchtigkeitsgehalt von größter Bedeutung. Wertvoll für die Qualität des Gases ist

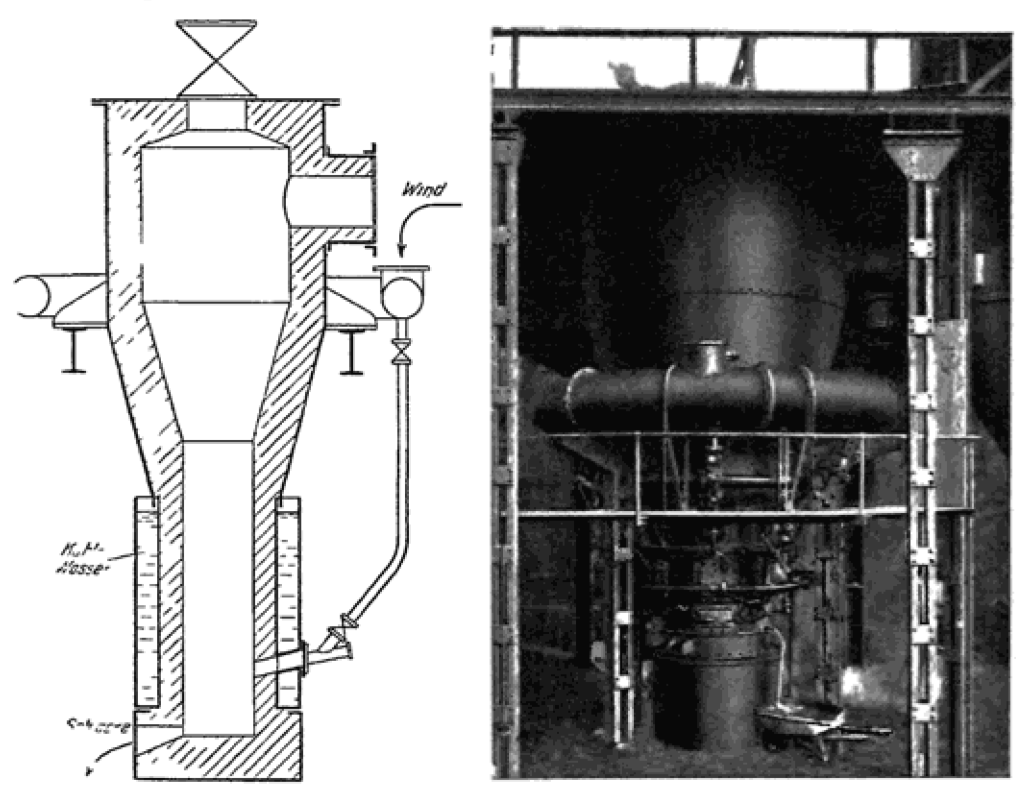


Abb. 114. Schematische Darstellung Abb. 115 Ansicht
eines Abstichgenerators mit abfließender Schlacke der J. PINTSCH A.-G., Berlin.

auch das Vorwärmen der zugeführten Verbrennungsluft; man erreicht dies in besonderen, von dem heißen Generatorgas umspülten Vorwärmern.

Das abziehende Gas reißt eine Menge Staub mit sich, den man unbedingt beseitigen muß. Die Zurückhaltung des Staubes erfolgt in den bekannten Staubabscheidern, wie sie allgemein in der Gastechnik Verwendung finden (s. Gasfilter), wobei gleichzeitig teerige Bestandteile mit entfernt werden. Das Entschwefeln des Gases geschieht entweder in trockenen Reinigern oder auf nassem Wege, soweit dies überhaupt in einer besonderen Apparatur notwendig ist. (Man wählt zweckmäßig einen schwefelarmen Koks und kann alsdann die besondere Reinigung für Schwefelverbindungen vollkommen entbehren.) Auf jeden Fall aber hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die Reinigung des Gases von Schwefelverbindungen und von Kohlendioxyd in ein und derselben Apparatur vorzunehmen, sei es in nassen oder in trockenen Reinigern. Nasse Reiniger sind viel vorteilhafter als trockene, nicht nur wegen des geringen Raumbedarfs, sondern auch wegen ihrer leichteren

Reinigung und wirksameren Absorption. Am vorteilhaftesten werden sie mit Kalkmilch oder Alkalilauge beschickt.

Die trockenen Reiniger sind Kasten mit 4 übereinander angebrachten perforierten Zwischenböden, auf denen die hierfür nötige Gasreinigungsmasse (z. B. LUXsche Masse) in Schichten von 75—100 *mm* Dicke ausgebreitet wird. Die Reinigungsmasse muß locker und porös sein und nötigenfalls mit dem gleichen *Vol.* Sägemehl gemischt werden. Die neue ungebrauchte LUXsche Masse hält allen Schwefel sicher zurück bei einer Gasgeschwindigkeit von 10 *mm* in 1″; die gebrauchte regenerierte kann nur bis 5 *mm* Geschwindigkeit noch Schwefel absorbieren. Es ist deshalb ratsam, die regenerierte Reinigungsmasse nicht für sich allein, sondern gemeinsam mit ungebrauchter anzuwenden, z. B. 1 Kasten mit neuer und 2 Kasten mit gebrauchter bzw. regenerierter Masse aufzustellen.

Nasse Reiniger: Hierzu sind Apparate, wie z. B. der TEISSEN- und der SCHRÖDER-Wäscher (s. Gaszentrifugen) mit Kalkmilch-, Natron- oder Kalilaugeberieselung am geeignetsten. Das billigste Mittel ist natürlich die Kalkmilch; aber nicht überall können so große Mengen Kalkmilch, welche nach einmaligem Gebrauch beseitigt werden muß, in die Schleusen oder Flüsse abgelassen werden, während die Natron- oder Kalilauge auf Carbonate u. dgl. verarbeitet werden kann.

Die Hauptsache dabei ist, wie bereits erwähnt, daß das Generatorgas von allen Verunreinigungen möglichst vollständig befreit wird. Durch die Reinigungsapparate muß das Gas zur Überwindung des geringen Widerstandes mittels eines Exhaustors befördert werden; man verwendet zu diesem Zwecke entweder nasse Ventilatoren mit Wassereinspritzung oder JÄGER-Kapselgebläse mit automatischer Umschaltung. Das gereinigte Generatorgas wird durch einen Gaskompressor auf den erforderlichen Druck komprimiert.

Da das Kohlenoxydgas und ebenso das für die Formiatfabrikation hier erzeugte Generatorgas ungemein giftig, brennbar und explosionsfähig ist, so muß dieser Betrieb mit äußerster Sorgfalt behandelt werden. Der Generatorraum muß reichlich mit Ventilation versehen sein. Es empfiehlt sich, Sauerstoffbomben und Sauerstoffinhalatoren zur Hand zu haben. Da von der Güte des Generatorgases das Gelingen der Formiatfabrikation abhängig ist, so müssen von dem Gase oft Analysen gemacht, vor allem der CO_2- und der Schwefelgehalt bestimmt werden, u. zw. sowohl des Rohgases wie des gereinigten Gases.

In der Praxis wird bedeutend mehr an Kohlenoxydgas, also an Koks verbraucht, als der Theorie entspricht. Verluste an Gas treten auf, abgesehen vom Anblasen, vor allem dadurch, daß ein bestimmtes Quantum Gas bei der Formiatfabrikation aus dem Autoklaven entweichen muß. Das Anblasen des frisch beschickten Generators dauert 2—3^h, d. h. erst nach dieser Zeit gibt er brauchbares Gas.

Abb. 116. Schematische Skizze eines Generators für hochprozentiges Kohlenoxyd nach *D. R. P.* 280 968. *V*, *V′* Schieberventile; *K* Kühlmantel; *E*, *A* Kühlwasserein- und -austritt; *M* Mannloch; *F* Fülltrichter; *D* Düse; *S* Sauerstoffeintritt; *G* Gasaustritt.

B. Herstellung hochprozentigen Kohlenoxydgases.

Für die technische Herstellung eines hochprozentigen Kohlenoxydgases kommt nur stark entgaster Hüttenkoks und reiner Sauerstoff in Frage, da die Reduktion von O_2 mit C für diese Zwecke zu teuer ist. Je weniger ein Koks ausgeglüht ist, umso größer ist natürlich der Gehalt an chemisch gebundenem Wasserstoff und Stickstoff, die bei der Verbrennung des Koks in Sauerstoff Anlaß zur Bildung von freiem Wasserstoff und freiem Stickstoff geben, und die Güte des Gases sehr herabsetzen. Ganz frei von diesen störenden Verunreinigungen ist das Gas nie zu bekommen, man erhält etwa 90—92%iges Kohlenoxyd.

Es ist selbstverständlich, daß die Menge des zugeführten Sauerstoffes genau reguliert werden muß, daß bei einem Überschuß an Sauerstoff die Verbrennungszone zu groß im Verhältnis zur Koksmenge wird und somit viel Kohlendioxyd entstehen würde.

Die Verbrennung wird in schmiedeeisernen Öfen vorgenommen. Nebenstehende schematische Abb. 116, etwas abgeändert nach *D. R. P.* 280 968 der *Ciba*, gibt ein Bild des gebräuchlichen Apparates. Die Inbetriebsetzung des Ofens erfolgt durch Beschickung mit Koks durch das Mannloch und Anheizen bei offenem Mannloch. Ist der Koks glühend, so wird dieses geschlossen und der Sauerstoffstrom, genau reguliert, z. B. mittels eines Rotameters, angestellt. Das entwickelte Gas ist so lange noch unbrauchbar, als der Koks nicht zur Weißglut gekommen ist, was aber sehr rasch geschieht. Es wird ins Freie abgelassen. Man nimmt in dieser Periode des Ofenbetriebes in kurzen Abständen Proben des Gases, welche auf den Kohlensäuregehalt hin untersucht werden. Ist dieser auf wenige Prozente gesunken, so wird das Gas zu den Wäschern geleitet, um dort in gleicher Weise wie beim Generatorgas (S. 377) beschrieben, von Flugasche, Schwefelverbindungen und Kohlensäure befreit zu werden. Während des Ofenbetriebes wird sowohl der Mannlochdeckel durch eine in der Skizze nicht gezeichnete Berieselungsvorrichtung, als auch die heißeste Zone des Ofenmantels durch einen mit Wasser gefüllten Kühlmantel gekühlt. Von Zeit zu Zeit wird der Ofen durch den Fülltrichter *F* neu beschickt. Die Schleuseneinfüllvorrichtung, 2 übereinander angeordnete Schieberventile *V*, *V'*, ermöglicht das Nachschütten von Brennmaterial ohne Betriebsunterbrechung. Die Einführung des Sauerstoffes erfolgt durch eine Düse, bestehend aus einem wassergekühlten Rohr, welches ein leicht auswechselbares Kopfstück trägt. Als Material für die Düse kommt Ton, Magnesia u. s. w. in Betracht; aber auch Kupfer oder Eisen kann Verwendung finden. In jedem Falle müssen die Düsen häufig erneuert werden, da sie wegen der starken Beanspruchung durch die Hitze nach und nach zerstört werden.

Man stellt eine größere Anzahl solcher Öfen, und einige zur Reserve, zu einer Batterie zusammen, womit eine regelmäßige Lieferung von Kohlenoxydgas gewährleistet ist. Der Raum muß sehr gut ventiliert sein, damit die Vergiftungsgefahr durch das hochprozentige Gas auf ein Minimum herabgedrückt wird. Der Sauerstoff wird den Öfen durch eine Verteilungsleitung von einem Gasbehälter aus, in welchem er sich über Wasser befindet, ohne Trocknung zugeführt. Bei mittleren Temperaturen ist die durch den feuchten Sauerstoff hervorgerufene Verschlechterung des Kohlenoxydgases infolge Wassergasbildung zu gering (etwa 2% H_2), als daß eine kostspielige Trocknung sich lohnen würde.

C. Formiatherstellung nach dem Ätznatronverfahren.

Wie einerseits von der guten Qualität des Generatorgases, hängt andererseits von der richtigen Beschaffenheit des Formiatautoklaven das Gelingen der Formiatbildung ab. Die Autoklaven wurden früher für Chargen von 1000 *kg* Ätznatron mit einem Inhalt von 3 m^3 gebaut. Heute sind auch solche mit wesentlich größeren Dimensionen in Gebrauch. Sie sind für einen Betriebsdruck von 8 *Atm.* eingerichtet, mit kräftigem Rührwerk, einem schmiedeeisernen Dampfmantel für 5 *Atm.* und den notwendigen Armaturen versehen. (Abb. 117).

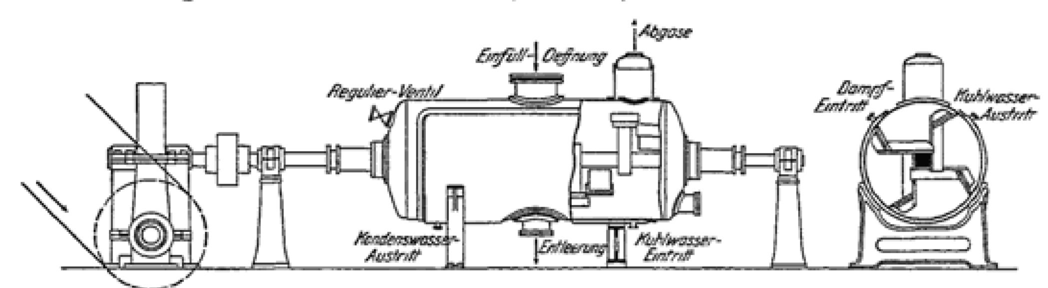


Abb. 117. Autoklav für die Herstellung von Formiat nach A. SCHLOSS, J. PINTSCH A.-G., Berlin.

Die früher in Gebrauch gewesenen, billigen Autoklaven sind heute in der Industrie kaum noch zu finden, da sie den hohen Ansprüchen, die man heute stellen muß, nicht entsprechen. Man bevorzugt vielmehr die gediegenen Ausführungen der Großfirmen, wie PINTSCH, *Bamag* und BORSIG, Berlin (Abb. 117). Aus Chargen von z. B. 1000 *kg* Ätznatron entstehen 1500–1600 *kg* technisches Formiat, es kommen also große Mengen in Frage, dazu wird die Masse mit fortschreitender *CO*-Einwirkung zuerst weich, darnach äußerst zäh, zur Klumpenbildung neigend; es besteht daher die Gefahr, daß die Innenwandung sich mit einer starken, steinharten Kruste überzieht, welche jedes Erwärmen oder Kühlen von außen unmöglich macht, oder es bilden sich große, feste Klumpen, welche das härteste Rührwerk zertrümmern. Daher muß das Rührwerk so beschaffen sein, daß es die Wandung blank erhält und jede Klumpenbildung von Anfang an unmöglich macht.

Das zu verarbeitende Ätznatron soll mindestens 95%, besser 97–98% *NaOH* enthalten und wird auf Backenbrechern (s. Zerkleinerung) zu etwa faustgroßen Stücken zerkleinert. Diese Arbeit muß in einem mit guter Ventilation versehenen Raume ausgeführt werden. Desgleichen ist es empfehlenswert, Schutzbrille anzuwenden und den Körper durch Umwickeln mit Sacktüchern u. s. w. zu schützen.

Zur täglichen Darstellung von z. B. 3000 *kg* Formiat aus ungefähr 2000 *kg* Ätznatron sind 2 Formiatautoklaven zu je 3 m^3 Inhalt, ein dritter zur Reserve nötig; jeder Autoklav wird beschickt mit 1000 *kg* Ätznatron und liefert 1500—1600 *kg* Formiat. Unter dauerndem Rühren wird das Ätznatron eingefüllt, der Autoklav geschlossen und angeheizt. Darnach kann die Zuleitung von Generatorgas beginnen, immer 8 *Atm.* Druck einhaltend. Im Anfange verläuft die Absorption des Kohlenoxyds und damit die Reaktion sehr energisch; dem im Generatorgase bis zu 70% vorhandenen Stickstoff muß Gelegenheit zum Entweichen gegeben werden durch Öffnen eines Regulierhahns. Es ist zu beachten, daß nicht zu viel *CO* mit entweicht, obwohl es natürlich unmöglich ist, nur ein *CO*-freies Gas abziehen zu lassen.

Durch den energischen Verlauf der Reaktion wird die Temperatur in der Reaktionsmasse bald so weit gesteigert, daß die Dampfheizung bereits nach kurzer Zeit abgestellt und dafür die Kühlung angestellt werden muß. Es ist gewissenhaft darauf zu achten, daß das Rührwerk bis nach vollendeter Kohlenoxydreaktion nicht wieder zum Stillstand kommen darf. Tritt aus irgend einem Grunde ein Stillstand des Rührwerkes ein, so ist die Operation meistens verloren, weil in kürzester Zeit das Produkt zu einer steinharten Masse erstarrt, welche nicht wieder locker gemacht und fertig verarbeitet, sondern nur durch schwieriges, zeitraubendes Herausmeißeln entfernt werden kann. War das Generatorgas nicht genügend von Schwefel und Schwefelverbindungen befreit, so entstehen stark nach Mercaptan riechende, rotgefärbte Verbindungen, welche aber das Formiat zur Weiterverarbeitung nicht unter allen Umständen untauglich machen. Dem Wasser wird eine reaktionsbeschleunigende Wirkung zugeschrieben, ob mit Recht, bleibe dahingestellt. Ohne Gegenwart von Feuchtigkeit geht die Reaktion nicht. In den meisten Fällen genügt die Feuchtigkeit des Gases, um die Absorption desselben zu erzielen. Bei Verarbeitung von Ätznatron in Stücken ist periodenweises Zugeben von Wasser deshalb mitunter nötig, um die noch nicht in Formiat umgewandelten, aber vom Formiat umhüllten Ätznatronstücke durch die explosionsartig verlaufende Dampfbildung beim Zugeben des Wassers in den heißen Autoklaven freizulegen und dem Kohlenoxyd zugängig zu machen.

Zu Beginn der Einwirkung des Generatorgases auf Ätznatron findet also heftigere, schnellere Absorption des Kohlenoxyds statt als am Ende der Reaktion; deshalb geht am Ende der Operation verhältnismäßig viel Kohlenoxyd mit dem Stickstoff ins Freie; gleichwohl ist aber dieses abziehende Gas nicht für weitere Formiatbildung zu verwenden. Macht sich das Ende der Formiatbildung durch starkes Sinken der Temperatur selbst beim Anstellen des Dampfes im Heizmantel bemerkbar, so stellt man die Gaszufuhr ab, läßt noch einige Zeit unter Kühlen das Rührwerk in Bewegung und entleert den Inhalt des Autoklaven, nachdem man das Kohlenoxyd durch Ausblasen mit Luft entfernt hat, in Transportwagen oder Fässer. Bei gut verlaufener Operation stellt das technische Formiat ein strohgelbes bis weißes, etwas hygroskopisches, die Schleimhäute reizendes Pulver dar, welches 90—95% Natriumformiat, den Rest Ätznatron, Soda und Wasser enthält. Die Soda stammt zum größten Teile aus dem Ätznatron, zum geringsten Teile ist sie infolge nichtgenügender Reinigung des Generatorgases von Kohlensäure entstanden. Ein rationell geleiteter Formiatbetrieb muß mindestens eine Ausbeute von 95% ergeben.

D. Formiatherstellung nach dem Ätzkalkverfahren.

Die Calciumformiatgewinnung nach dem *D. R. P.* 383 538 der *BASF* geschieht nach wesentlich gleichen Arbeitsmethoden. Die Apparatur dürfte sehr große Ähnlichkeit mit der zur Darstellung von Natriumformiat nach dem Ätznatronverfahren üblichen aufweisen. Der höhere Druck bietet apparativ keine besonderen Schwierig-

keiten. In Anlehnung an das Patent würde man zweckmäßig auf das in einem Autoklaven befindliche, auf 200° erhitzte feuchte Calciumhydroxyd unter dauernder Rührung einen Strom hochprozentigen Kohlenoxyds bei 60 *Atm.* Kohlenoxyddruck einwirken lassen. In dem Maße, wie das Kohlenoxyd verbraucht wird, reichern sich die Verunreinigungen des Gases, hauptsächlich Stickstoff und Wasserstoff, an (s. S. 338, Herstellung hochprozentigen Kohlenoxyds). Man kann unter technischen Verhältnissen die Ausnutzung des Gases nicht so weit treiben, daß ein kohlenoxydarmer Gasrest den Autoklaven verläßt, da erfahrungsgemäß die Reaktionsfähigkeit eines stark verunreinigten Kohlenoxydes, z. B. eines 50%igen, ganz unverhältnismäßig schlechter ist als unter sonst gleichen Bedingungen die eines hochprozentigen. Das den Autoklaven verlassende Gas könnte aber sehr gut für die Formiatfabrikation nach dem Ätznatronverfahren, gegebenenfalls auch für Heizzwecke dienen. Da das erhaltene Calciumformiat nahezu trocken ist, so sind für die Gewinnung von Ameisensäure nur die geringen Wassermengen fortzuschaffen, die aus dem angewendeten Ätzkalk stammen.

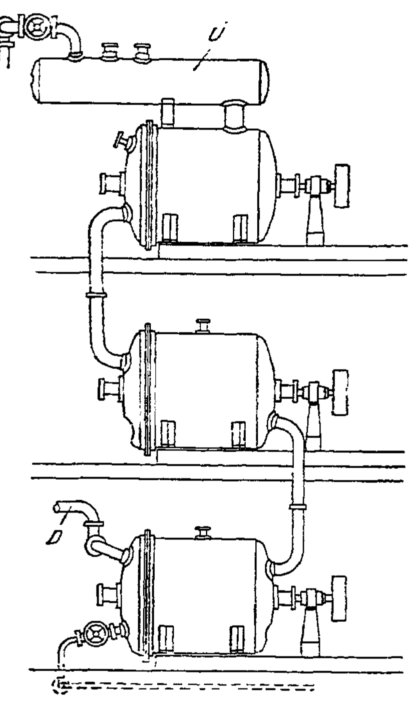


Abb. 118. Autoklavenbatterie z. Herstellung von Natriumformiat n. R. KOEPP. *D* Dampfeintritt; *Ü* Übersteigen.

E. Formiatherstellung nach dem nassen Verfahren mittels Generatorgas (s. Abb. 118).

Zur kontinuierlichen Ausführung des Verfahrens wird die Autoklavenbatterie mit Kalkmilch, Natriumsulfatlösung und so viel Wasser (ev. verdünnte Formiatlösung von der Gipswäscherei) beschickt, daß eine verdünnte, leicht zu rührende Suspension entsteht; letztere wird auf etwa 200° erhitzt. Das Generatorgas, welches die einzelnen Autoklaven der Batterie nacheinander passiert, wird für diesen Prozeß auf 15 *Atm.* Überdruck komprimiert. Die Autoklavenbatterie besteht aus 3 übereinander angeordneten, liegenden, schmiedeeisernen Zylindern, die mit kräftigen Rührwerken versehen sind und für einen Betriebsdruck von 18 *Atm.* gebaut sind. Sie sind durch Gasleitungsrohre miteinander verbunden. In dem Maße, wie Natriumsulfat und Calciumhydroxyd verbraucht werden, wird frische Mischung zugepumpt, während das im Gegenstromprinzip eintretende, nicht absorbierte, mit Wasserdampf gesättigte Stickstoff-Kohlenoxyd-Gemisch aus dem letzten Absorber entweicht. Da das abgeblasene Gasgemisch bei 200° mit Wasserdampf gesättigt ist, dieser aber aus der Lauge stammt, so muß immer für Ersatz des verdampfenden Wassers gesorgt werden, da andernfalls sehr schnell Austrocknung der Absorber eintreten würde. Zweckmäßig vermeidet man dies nach dem *D. R. P.* 229116 von R. KOEPP & Co., Östrich dadurch, daß man die Absorptionsräume in die Dampfleitung verlegt; komprimierte Generatorgas, gemischt mit Kesseldampf von der in den Absorbern herrschende Spannung, wird durch das System gepreßt, aus dessen Ende dann ein Gemisch von Dampf und dem Gase unter hohem Druck entweicht. Dieses Gemisch treibt eine Arbeitsmaschine, welche die Gaspumpen u. s. w. betätigt. Man nutzt also sowohl die Energie des Dampfes als auch diejenige des komprimierten Stickstoffs aus.

Das Reaktionsprodukt, eine Suspension von Gips in Natriumformiatlösung, läuft aus den Autoklaven in große eiserne Klärgefäße, in welchen sich der Gips absetzt, so daß die klare Formiatlösung nach einiger Zeit abgehebert werden kann. Die

Trennung der restierenden Lauge von dem Gipsschlamm erfolgt vorteilhaft in einer KELLY-Presse (s. Filter und Filterpressen). Die Formiatlauge wird in eisernen Vakuumverdampfern mit Salzfängern (da sich beim Eindampfen Gips ausscheidet) in mehreren, am besten 3 Stufen auf etwa 40° *Bé* eingedickt und schließlich auf einem Walzentrockner (s. Trockenapparate) vollends zur Trockne gebracht. Man kann nach erfolgter Konzentrierung der Formiatlösung vorteilhaft auch das Natriumformiat auskrystallisieren lassen und in Zentrifugen abschleudern. Das erhaltene Formiat ist etwas hygroskopisch und wird am besten sofort weiterverarbeitet.

F. Gewinnung von hochprozentiger Ameisensäure.

Die hochkonzentrierte technische Ameisensäure läßt sich durch Zersetzen der Formiate mit Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure gewinnen. Diese im Prinzip außerordentlich einfache Reaktion wird aber dadurch verwickelt, daß die *konz.* Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzend auf Ameisensäure einwirkt, $HCO_2H = H_2O + CO$, und dadurch infolge der Bildung von Kohlenoxyd und Wasser Verluste entstehen. Bei Verwendung von verdünnterer Schwefelsäure fällt dieser Übelstand zwar weg, aber man erhält dabei nur eine schwache, 60–65%ige Ameisensäure, die für viele Zwecke ungeeignet ist und viel zu hohe Transportkosten bei weiten Entfernungen verursacht.

Der nächstliegende Weg, aus dieser verdünnten Ameisensäure durch Destillation unter Verwendung von Kolonnenapparaten hochprozentige Ameisensäure zu gewinnen, ist aber nicht möglich, weil die Ameisensäure-Wasser-Mischung die Erscheinung eines Dampfdruckminimums zeigt, also eines bei der Destillation zuletzt übergehenden, konstant siedenden Gemisches. Es besitzt bei der Destillation unter Atmosphärendruck einen Gehalt von etwa 75% Ameisensäure, und infolgedessen kann man aus verdünnterer Säure durch fraktionierte Destillation keine hochprozentige Ameisensäure gewinnen. Auch das Verfahren von MAQUENNE, der die verdünnte Säure unter Verwendung von Schwefelsäure als wasserentziehendem Mittel konzentrieren will, liefert wegen der teilweisen Zersetzung der Ameisensäure keine befriedigenden Ausbeuten. Das gleiche gilt für die von LORIN vorgeschlagene Methode, der verdünnten Ameisensäure mittels wasserfreier Oxalsäure das Wasser zu entziehen und dadurch zu konzentrieren.

Der erste, der das Problem der Umwandlung von Natriumformiat in hochkonzentrierte Ameisensäure löste, war M. HAMEL, der im *D. R. P.* 169 730 derart verfährt, daß er das Formiat zunächst mit *konz.* Ameisensäure versetzt und dann die nötige Menge *konz.* Schwefelsäure hinzufügt. So werden z. B. 100 *kg* trockenes Natriumformiat in 100 *kg* 90%ige Ameisensäure eingetragen und dann allmählich unter dauerndem Rühren und Kühlen etwa 75 *kg* Schwefelsäure (66° *Bé*) einlaufen gelassen. Dem Reaktionsgemisch fügt man dann von neuem 100 *kg* Formiat und 75 *kg* Schwefelsäure hinzu und wiederholt dies so oft, als es der Fassungsraum des Gefäßes gestattet. Es bedarf also, was ausdrücklich hervorgehoben werden soll, nur eines einmaligen Zusatzes von Ameisensäure. Bei der Umsetzung mit Schwefelsäure ist vor allem zu berücksichtigen, daß eine außerordentlich innige Mischung mit dem Formiat notwendig ist, und daß die Reaktion umso rascher und vollständiger verläuft, je inniger die Berührung der beiden Stoffe ermöglicht wird. Bei dieser Umsetzung scheidet sich neutrales Natriumsulfat aus; die gebildete Ameisensäure wird in gußeisernen Vakuumblasen, welche mit schabendem Rührwerk versehen sind, abdestilliert und in Tonapparaten kondensiert. Auf diese Weise erhält man etwa 90%ige Ameisensäure; man kann nach diesem Verfahren eine höherprozentige Säure gewinnen, wenn man zum Lösen des Formiats 99–100%ige Ameisensäure und außerdem Schwefelsäuremonohydrat oder schwach rauchende Schwefelsäure benutzt.

Während im vorliegenden Verfahren die zersetzende Wirkung der Schwefelsäure durch Verwendung eines Verdünnungsmittels (Ameisensäure) hintangehalten

wird, sind in der Folge eine große Anzahl Verfahren bekanntgeworden, die das gleiche Ziel mit anderen Mitteln erreichen wollen, z. B. Arbeiten bei niederer Temperatur (*D. R. P.* 232 704), Ausreagierenlassen von Formiat und Schwefelsäure in kleinen Mengen (*D. R. P.* 234 580), Ansäuern mit organischen Sulfosäuren (*D. R. P.* 235 752), Eintragen des Formiates in ein Gemisch aus *konz.* Schwefelsäure und wasserfreier Ameisensäure (*D. R. P.* 239 075), Zumischung von Benzin, um lokale Überhitzung durch verdampfendes Benzin unschädlich zu machen (*D. R. P.* 245 168), Einwirkenlassen von *konz.* Schwefelsäure auf entwässertes Formiat (*D. R. P.* 247 490), Anwendung von Bisulfaten der Alkalien zur Freimachung der Ameisensäure (*D. P. a.* E 22766 und St 31008, *Friedländer* **13**, 121), Anwendung von zerstäubter Mineralsäure (*D. P. a.* M. 34422, *Friedländer* **10**, 55). Das *D. R. P.* 414 257 betrifft die Freimachung von Ameisensäure aus Gemischen von Formamid mit Ammoniumformiat. — Erwähnung verdient das Verfahren des *D. R. P.* 305 429 der CHEM. FABRIK GRÜNAU, VORM. LANDSHOFF & MEYER und A. BRÄUER. Darnach wird das Reaktionsgemisch aus Formiaten und Mineralsäure in dünner Schicht auf eine umlaufende beheizte Trommel oder auf einen anderen beliebigen Dünnschichtverdampfer aufgetragen und nach Abdestillierung der Ameisensäure der Verdampfungsrückstand vor dem Auftragen neuer Teile des Reaktionsgemisches abgeschabt (Abbildung des Apparates s. Trockenapparate). Das Verfahren erscheint an sich sehr bestechend, fand aber wegen technischer Komplikationen und Kosten bei seiner praktischen Durchführung keinen Eingang. — In dem *D. R. P.* 445 644 schützt A. SCHLOSS einen mehrschaufligen Knet- und Mischapparat für die Herstellung von Ameisensäure. — Interessant und von praktischem Interesse sind auch die Verfahren der *D. R. P.* 391 300, 416 072 und 424 017 von R. KOEPP & Co., Östrich, und E. ELÖD. Es gelingt darnach, wässerigen Lösungen von Ameisensäure durch Zusatz von Natriumformiat die Ameisensäure als saures Formiat zu entziehen, welch letzteres bei der Destillation mit Mineralsäure hochprozentige Ameisensäure liefert. Ferner wird in Gegenwart von in der Säure gelöstem Natriumformiat die Tension der Ameisensäure so stark vermindert, daß das Herausdestillieren des Wassers selbst bei solchen Säurekonzentrationen möglich ist, die bei gewöhnlichem Druck nicht in ihre Bestandteile zerlegt werden können. Man versetzt z. B. 42 %ige Ameisensäure mit Natriumformiat und destilliert die Hälfte der Mischung ab. In der Vorlage befindet sich eine 14 %ige Ameisensäure, während im Destillationsgefäß eine 70 %ige Ameisensäure zurückbleibt. — Das Verfahren des *D. R. P.* 230 171 von *Griesheim* bedient sich des wasserfreien Kupfersulfates zum Entwässern von Ameisensäure. Das gleiche Verfahren ist auch im *E. P.* 250 199 (*Schering*) beschrieben, woselbst neben Kupfersulfat auch wasserfreies Magnesiumsulfat angegeben ist und das Abdestillieren der entstehenden 99,7 %igen Ameisensäure im Vakuum vorgenommen wird. — Nach dem Verfahren des *E. P.* 228 832 von EVENCE COPPÉE, Brüssel, gelingt es, aus einer 95—98 %igen Ameisensäure das letzte Wasser durch Rektifikation unter Zusatz einer mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit, wie Toluol, zu entfernen. — In kleinerem Maßstab läßt sich 100 %ige Ameisensäure bequem aus starker Ameisensäure durch Ausfrieren im Kältebade gewinnen.

Das Haupterfordernis für die Lebensfähigkeit einer Ameisensäurefabrik besteht darin, daß bei der Umsetzung zwischen Formiat und Schwefelsäure die Ameisensäure direkt mindestens 85—90 %ig in höchster Ausbeute und Reinheit erhalten wird, so daß sie ohne nochmalige Destillation in den Handel gebracht werden kann. Bei unrationellem Arbeiten wird nur eine 80 %ige Säure erhalten, die mitunter Salzsäure, schweflige Säure, Schwefel- und Metallverbindungen enthält und daher erst durch nochmalige Destillation gereinigt werden muß.

Eigenschaften. Die wasserfreie Ameisensäure ist eine farblose, schwach rauchende, stechend riechende, stark ätzende, auf der Haut Blasen ziehende Flüssigkeit, welche bei 8,3° schmilzt; Kp_{760} 100,8°; Kp_{50} 30,5°; $Kp_{24,8}$ 21,8°.

Sie löst sich in Alkohol und Äther, mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen. Eine Säure mit 22,5% Wasser siedet bei 107,1° und entspricht sehr genau der Formel $4\,HCO_2H - 3\,H_2O$, welche 22,69% Wasser verlangt. Der Dampf der Ameisensäure ist brennbar, verkohlt Papier. Die Destillationsanlagen sind also feuersicher mit guter Ventilation und nur mit elektrischer Beleuchtung auszustatten.

Spez. Gew. wässeriger Ameisensäure:

Gew.-% Ameisensäure	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	100%
D_4^{20}	1,0247	1,0489	1,0730	1,0964	1,1208	1,1425	1,1656	1,1861	1,2045	1,2201

Bezüglich ihrer Stärke nimmt sie gegenüber den anderen Fettsäuren eine Sonderstellung ein, indem ihre Dissoziationskonstante viel größer ist als die der anderen Homologen. Sie übertrifft z. B. die der Essigsäure um das 12 fache. Da die Ameisensäure auch eine Aldehydgruppe enthält, so zeigt sie manche Eigenschaften, die für diese Aldehyde charakteristisch sind. So z. B. die für ihre praktische Anwendung sehr wichtige antiseptische Wirkung, ferner manche Kondensationsreaktionen und vor allem die leichte Oxydierbarkeit. Fein verteiltes Rhodium zersetzt sie bei gewöhnlicher Temperatur in Wasserstoff und Kohlensäure. Bei Temperaturen von 200—300° wird die Säure durch Katalysatoren in verschiedener Weise zerlegt:

I. $HCO_2H = H_2 + CO_2$, II. $HCO_2H = H_2O + CO$, III. $2\,HCO_2H = CO_2 + H_2O + HCOH$

Man hat versucht, auf diese Weise Formaldehyd (Gleichung III) herzustellen, doch war die Ausbeute zu gering.

Analyse:

I. Von Formiaten.

Man wird in erster Linie darauf Rücksicht zu nehmen haben, nach welcher Methode ein Formiat hergestellt worden ist. Man bestimmt:

a) Ameisensäure durch Titration in schwach alkalischer Lösung mittels Permanganatlösung nach LIEBEN, *Monatsh. Chem.* **14**, 747. 1 cm^3 $n\text{-}KMnO_4 = 0{,}0138\,g$ Ameisensäure;

b) Natriumhydroxyd, Natriumcarbonat, Natriumsulfat, Calcium-Ion, Calciumhydroxyd nach den bekannten Methoden der analytischen Chemie.

II. Bestimmung freier Ameisensäure.

a) Die Bestimmung des Ameisensäuregehaltes erfolgt durch einfache Titration einer geringen, abgewogenen Menge mit *n*-Natronlauge bei Gegenwart von Phenolphthaleinlösung: 1 cm^3 $n\text{-}NaOH = 0{,}046\,g\ HCO_2H$.

Zu beachten ist, ob die zu untersuchende Ameisensäure etwa Salzsäure, Schwefelsäure oder schweflige Säure enthält; diese Bestandteile müssen nach bekannter Weise bestimmt und in Abzug gebracht werden;

b) in Gegenwart von Essigsäure oder Buttersäure muß die zu untersuchende Ameisensäure mit Kalilauge neutralisiert und dann 1—1½ʰ lang auf dem Wasserbade mit Sublimatlösung erwärmt werden. Das ausgefällte Kalomel wird abgesaugt, getrocknet und gewogen. Aus dem Gewicht des Kalomels erhält man dasjenige der Ameisensäure durch Multiplikation mit 0,097726;

c) Lösungen, welche neben Ameisensäure auch Oxalsäure enthalten, behandelt man in ammoniakalischer Lösung mit Chlorcalcium; es bilden sich dabei die Calciumsalze der beiden Säuren. Das ameisensaure Salz ist leicht löslich, das oxalsaure Salz dagegen unlöslich; es wird getrennt und in stark schwefelsaurer Lösung die Oxalsäure mit Permanganat titriert, welche von der in einer anderen Probe gefundenen Gesamtsäure in Abzug gebracht wird.

Salze: Die ameisensauren Salze sind, mit Ausnahme des Ferro-, Blei- und Silbersalzes, in Wasser leicht löslich. Die einfachen Alkalisalze sind, falls rein, nicht hygroskopisch.

Aluminiumformiat: Das normale Salz ist anscheinend nicht in krystallisierter Form bekannt. Ein basisches Formiat $Al(CO_2H)_2(OH) + H_2O$ entsteht aus frisch gefälltem Aluminiumhydroxyd in heißer, 90%iger Ameisensäure, Eindampfen und Krystallisierenlassen (*B.* **59**, 478). Die Darstellung von Lösungen des Aluminiumformiats und Präparaten, welche Aluminiumformiat enthalten, behandeln die *D. R. P.* 224074, 228668, 244320, 252039, 252833, 263865, 339091, 386520 und 398406. Ormizet stellt eine Lösung des Aluminiumformiats dar, welcher zur Zurückdrängung der Dissoziation ein Alkalisulfat zugesetzt ist (*Chem. Ztrbl.* **1917**, I, 258). Aluminiumformiat soll als Ersatz des Aluminiumacetates dienen, da es angeblich sogar stärkere antiseptische Wirkungen hat als dieses. Seine Verwenduug als Saatgutbeize: *D. R. P.* 401294; zur Papierleimung: *D. R. P.* 303828. Als Beize in der Türkischrotfärberei vorgeschlagen.

Ammoniumsalz: NH_4CO_2H, *Schmelzp.* 114—116°, sublimiert und destilliert im Vakuum unzersetzt, zerfällt bei raschem Erhitzen auf 180° fast vollständig in Wasser und Formamid, gleichzeitig entstehen Spuren von Blausäure. Dient zur Darstellung von Ameisensäure (s. Bd. **I**, 335) und Blausäure (*E. P.* 220771, *F. P.* 606843). Über die Umwandlung von Amoniumformiat in Formamid durch Überleiten über Katalysatoren wie Bauxit bei Gegenwart von NH_3 vgl. *A. P.* 1 582 675 der *BASF*.

Bleisalz: $Pb(CO_2H)_2$, löslich in 63 Tl. Wasser von 16° und in 5¹/₂ Tl. siedendem Wasser.

Chromiformiat neigt zur Bildung von komplexen Salzen, z. B. $[Cr(OH_2)_6](O \cdot CHO)_3$. (WERNER, *B.* **41**, 3452). Die Darstellung von Chromiformiatlösungen ist durch eine Anzahl Patente (*D. R. P.* 228668, 244320, 252039, 252833, 262049) geschützt; sie finden Verwendung in der Gerberei und für Textilzwecke; besonders geeignet sind Lösungen, die basisches Chromiformiat enthalten.

Cupriformiat: $Cu(CO_2H)_2$ krystallisiert wasserfrei, mit 2 und mit 4 *Mol.* Wasser.

Cuproformiat: $Cu_2(CO_2H)_2$ dient zur Entfernung von Kohlenoxyd aus Gasgemischen (vgl. Ammoniak, synthet., Bd. **I**, 380) in großem Maßstabe.

Ferrisalz: $Fe(CO_2H)_3 + {}^1/_2 H_2O$, bildet komplexe Salze. Ferriformiat ist ein guter Ersatz für vegetabilische Gerbstoffe. Durch seine Verwendung wird eine wesentliche Verkürzung der Gerbdauer erzielt (*D. R. P.* 228668, 349036, 349363).

Nach *D. R. P.* 443130 der *I. G.* soll Eisenformiat für sich oder gemischt mit anderen Düngemitteln als Reizdünger wirken.

Ferrosalz: $Fe(CO_2H)_2 + 2 H_2O$, wenig löslich in Wasser.

Saures Kaliumsalz: $KCO_2H + HCO_2H$, entsteht wie das entsprechende Natriumsalz. Sehr hygroskopisch, zersetzt sich bei 95°. Ist bei gewöhnlicher Temperatur schwerer löslich als das neutrale Salz.

Neutrales Kaliumsalz: KCO_2H, *Schmelzp.* 157°.

Calciumsalz: $Ca(CO_2H)_2$, Wasser von 0° löst 16%, von 100° 18,3% des Salzes.

Lithiumsalz: $LiCO_2H + H_2O$. Verwendung zur Darstellung von Methylalkohol, Aceton u. s. w. durch pyrogene Zersetzung und durch Überleiten von Kohlenoxyd (*D. R. P.* 362536, *BASF, D. P. a.* B 91809, *BASF, Friedländer* **14**, 127).

Saures Natriumsalz: $NaCO_2H - HCO_2H$, aus äquimolekularen Mengen der Komponenten. Zerfließlich. Verwandelt sich bei 66° in das neutrale Salz und dessen ameisensaure Lösung. Dient zur Gewinnung von Ameisensäure aus wässerigen Lösungen (s. Bd. **I**, 343).

Neutrales Natriumsalz: $NaCO_2H$, *Schmelzp.* 253°, findet Verwendung für die Herstellung von Ameisen- und Oxalsäure. Kann vielfach das teurere Natriumacetat ersetzen, z. B. zum Ätzen von Anilindampfschwarz. Zur Bereitung von Fixierbädern (*A. P.* 1521840 der EASTMAN KODAK CO.). Hingewiesen sei auch auf das *E. P.* 271589 der SYNTHETIC AMMONIA AND NITRATES LTD., wonach Natriumformiat durch Erhitzen unter Druck mit Methylalkohol und Wasserstoff in Natriumacetat verwandelt wird, ein Verfahren, das, wenn es glatt verläuft, von technischer Bedeutung wäre.

Nickelformiat: $Ni(CO_2H)_2 + 2 H_2O$ findet eine wichtige Verwendung als Katalysator bei der Hydrierung von Fetten und Ölen (s. Fetthärtung) (*D. R. P.* 312668; *A. P.* 1452478, 1511520, 1519088).

Thoriumformiat: $Th(CO_2H)_4 + 4 H_2O$, Anwendung bei Dysenterie, Diarrhöe und Typhus (Thoroxyl).

Schließlich sind noch Titandoppelsalze der Ameisensäure als Beizmittel (*D. R. P.* 248251), Zinndoppelsalze als Beschwerungsmittel der Seide (*F. P.* 557815) vorgeschlagen worden. — Urtiarsyl ist eine Kombination von Ameisensäure mit As_2O_3. Findet Verwendung bei Gicht (*Chem. Ztrbl.* **1926**, 1231).

Verwendung. Eine 25%ige wässerige Ameisensäurelösung ist offizinell; desgleichen findet sie als Ameisenspiritus (Spiritus formicarum) pharmazeutische Verwendung. Seitdem es gelungen ist, eine technisch reine Ameisensäure von 90% und darüber zu billigen Preisen herzustellen, hat sich die Ameisensäure insbesondere in der Textil- und Lederindustrie rasch Eingang verschafft. Die Produktion in Deutschland dürfte etwa 9000—10000 *t* jährlich betragen. Infolge ihrer antiseptischen Eigenschaften dient sie als Konservierungsmittel für Fruchtsäfte, in der Spiritusindustrie zum Sterilisieren der Hefemaischen, in der Bierbrauerei und Weinkellerei zum Desinfizieren der Fässer. In der Lederindustrie wird sie zum Entkalken aller leichten Ledersorten benutzt, da das Calciumformiat in Wasser gut löslich ist. Die mit Ameisensäure entkalkten Leder zeichnen sich durch Fülle und weichen Griff aus. Die größte Verwendung aber findet die Ameisensäure in der Textilindustrie, wo sie in erster Linie der Essigsäure erfolgreich Konkurrenz macht und auch andere organische Säuren, wie z. B. Oxal- und Milchsäure, ihrer technischen Überlegenheit wegen, und die Wein- oder Citronensäure ihres niedrigen Preises wegen zurückgedrängt hat. Ja sogar die billige Schwefelsäure mußte in den Gebieten weichen, wo es auf die Erhaltung der Faserfestigkeit, wie z. B. in der Halbwollfärberei, ankommt. Das Hauptverwendungsgebiet liegt in der Wollfärberei, wo sie den hier gebräuchlichen Hilfsbeizen, wie Weinstein, Oxal- oder Milchsäure, deswegen überlegen ist, weil sie die Chromsäure langsamer und vollständiger reduziert und das Beizbad völlig erschöpft. Man erzielt hier durch ihre Anwendung bedeutende Ersparnisse an Bichromat, da z. B. unter Verwendung von 1¹/₂% Bichromat und 1¹/₂% 90%iger Ameisensäure kräftigere Färbungen erzielt werden als mit 3% Bichromat und 2¹/₂% Weinstein. Auch beim Ausfärben der vorgebeizten Wolle in

schwach saurem Bade arbeitet man in allen den Fällen, wo Essigsäure in Frage kommt, besser mit der kräftigeren, das Bad erschöpfenden und gut egalisierenden Ameisensäure. Auch bei Verwendung minder gut egalisierender saurer Wollfarbstoffe erzielt man bessere Erfolge mit Ameisensäure als mit Essigsäure. In der Halbwollfärberei wird zweckmäßig überall da, wo Woll- und Baumwollgewebe in schwefelsaurem Bade gefärbt werden sollen, Ameisensäure an Stelle von Schwefelsäure verwendet, da erstere die vegetabilische Faser nicht im geringsten angreift. Auch in der Seidenfärberei bedingt die Verwendung der Ameisensäure ein langsames Aufziehen der Farbstoffe. Ferner sei darauf hingewiesen, daß Ameisensäure zur Herstellung von Celluloseformiaten (*D. R. P.* 189 836 und 189837) dient, und daß im *D. R. P.* 199 873 von der NITRITFABRIK A.-G. CÖPENICK ein Verfahren angegeben ist zur Herstellung des Ameisensäure-Glycerinesters, der unter dem Namen Diformin als Ersatz für Acetin in den Handel gebracht wird. Schließlich findet sie Verwendung zur Herstellung von Tierleimlösungen, die noch mehrere Grade unter Null flüssig bleiben (*D. R. P.* 325 246 des LUFTFAHRZEUGBAU SCHÜTTE-LANZ, Mannheim-Rheinau), für Hydrierungszwecke organischer Verbindungen (*D. R. P.* 267 306 der VEREINIGTEN CHININFABRIKEN ZIMMER & CO., Frankfurt a. M.), zur Koagulation von Kautschuk (*Kunststoffe* **1927**, 68), zur Herstellung ihrer Salze und mancher Derivate wie Formamid ($HCO \cdot NH_2$), zur Vernichtung von Unkrautpflanzen auf kultiviertem Boden (*D. R. P.* 382 971, *BASF*).

Statistisches[1].

Die Ausfuhr von Ameisensäure und deren Salzen aus Deutschland betrug 1925: 8169 *dz* im Werte von 512 000 M.; 1926 39 293 *dz* im Werte von 112 717 000 M.

England:

	Einfuhr		Ausfuhr	
	cwts	£	cwts	£
1921	6 546	16 721	279	2 281
1922	16 415	31 071	97	491
1923	17 850	28 122	211	527
1924	21 846	41 632	79	298
1925	16 407	31 128	72	283

Österreich:

Die Einfuhr an Ameisensäure betrug in den Jahren 1923—1926 durchschnittlich 700—900 *dz* im Werte von 65 000 – 75 000 S; die Ausfuhr war unbedeutend bis auf das Jahr 1925, woselbst 278 *dz* im Werte von 31 000 S ausgeführt wurden.

Polen:

	Einfuhr		Ausfuhr	
	dz	1000 Zl.	*dz*	1000 Zl.
1924	101	9	683	74
1925	112	11	0,0	0,0
1926	136	26	2551	257

Vereinigte Staaten:

Die Einfuhr von Ameisensäure belief sich 1914 auf 1,1 Million. *lb* im Werte von annähernd 45 000 $. 1918 und 1919 fand keine Einfuhr statt. Seit dieser Zeit entwickelte sich die Einfuhr von Ameisensäure nach den Vereinigten Staaten wie folgt:

Jahr	Menge in 1000 lbs.	Wert in $	Höchster Preis in Cents	Niedrigster Preis in Cents
1920	210,0	46 922	—	—
1921	422,3	51 766	18,00	16,00
1922	278,1	20 481	19,00	15,00
1923	1282,0	96 174	15,00	12,00
1924	1532,8	121 431	13,50	11,00
1925	1487,1	105 155	10,75	10,50
1926	2315,3	164 045	—	—

Der Preis für Ameisensäure von 85% lag 1914 bei 14 – 15 Cents pro 1 *lb*. Während des Krieges stiegen die Preise auf mehr als das Doppelte, gingen seitdem aber wieder zurück.

Eine Produktion von Ameisensäure existiert in den Vereinigten Staaten nicht, obgleich die nach dem synthetischen Verfahren arbeitenden Oxalsäurefabriken in der vorteilhaften Lage wären, Ameisensäure aus Natriumformiat herzustellen. Sie nehmen jedoch davon Abstand, da bei den niedrigen Einfuhrzöllen die Marktpreise keinen genügenden Gewinn zulassen.

Literatur: *Griesheim*, Frankfurt a. M., Wertvolle Winke über die Verwendung von Ameisensäure.

R. Knobloch u. A. Schloß (A. Hempel).

[1] Bearbeitet von DR. SCHAUB.

Ameisensäureäther. *Ameisensäureäthylester*, Äthylformiat, $HCO_2 \cdot C_2H_5$, ist eine leicht flüchtige und entzündliche Flüssigkeit, nach Arrak riechend, mit Alkohol und Äther mischbar. Gefrierpunkt $-80,5^0$; Kp_{760} 54,4⁰; D^{15}_{15} 0,92987. Er kann durch Erhitzen von Oxalsäure, Glycerin und Alkohol gewonnen werden (LORIN, *Bull. Soc. chim. France* [2] 5, 12 [1866]). Zweckmäßiger geht man aber vom Natriumformiat oder von freier Ameisensäure aus.

Man erwärmt ein Gemisch von 46 Tl. Alkohol (1 *Mol.*), 68 Tl. Natriumformiat (1 *Mol.*) und 240 Tl. Natriumbisulfat (2 *Mol.*), das gut zerkleinert sein muß, unter Rühren im geschlossenen Kessel etwa 10h auf etwa 80^0 oder läßt es am Rückflußkühler gelinde sieden. Darauf destilliert man den Ester ab. Man erhält ein fast neutral reagierendes Produkt in sehr guter Ausbeute (P. ENGELSKIRCHEN, *D. R. P.* 255 441). Zu 500 Tl. 25%iger Calciumchloridlauge (25^0 *Bé*) gibt man 1010 Tl. 92%igen Alkohol und 1100 Tl. 84%ige Ameisensäure und erwärmt langsam. Es destilliert in fast quantitativer Ausbeute reiner Ameisensäureester ab (ELEKTROCHEMISCHE WERKE G. M. B. H., Berlin, H. BOSSARD und D. STRAUSS, *D. R. P.* 334 298).

Auch durch Erhitzen molekularer Mengen Ameisensäure und Alkohol bei Gegenwart von 1—2 *Vol.-%* Schwefelsäure erhält man Ameisensäureäther in so bequemer Weise, daß der Prozeß technisch ausgeführt werden kann (J. B. SENDERENS und J. ABOULENC, *Compt. rend. Acad. Sciences* **152**, 1671 [1911]). Darstellung aus den Komponenten mittels katalytisch wirkender Substanzen (Titan- und Thoroxyd) s. P. SABATIER und A. MAILHE, *Compt. rend. Acad. Sciences* **154**, 1044 [1911]. Über die Herstellung aus den Komponenten unter Verwendung von aktiver Kohle s. *I. G.*, *D. R. P.* 434 279. Technische Bedeutung dürfte voraussichtlich das Verfahren der *BASF* haben (*A. P.* 1 572 698), wonach Ameisensäureester in vorzüglicher Ausbeute entstehen, wenn man auf wasserfreie Alkohole Kohlenoxyd bei Gegenwart von z. B. Natriumalkoholaten einwirken läßt. Die Umsetzung findet bei 60—100⁰ und Drucken bis 200 *Atm.* statt. Das Metallalkoholat kann wieder benutzt werden, vorausgesetzt, daß das *CO* frei von *S*-Verbindungen und Eisencarbonyl ist. Läßt man die Umsetzung gemäß *A. P.* 1 567 312 der *BASF* bei Gegenwart von Ammoniak vor sich gehen, so entsteht Formamid, unter Zurückgewinnung von Alkohol. Man kann aber nach dem gleichen Patent auch z. B. Ameisensäuremethyläther mit NH_3 unter Druck in Formamid verwandeln. Das Formamid stellt ein wichtiges Zwischenprodukt für die Gewinnung von Cyanverbindungen dar.

Anwendung findet der Ester zur Herstellung künstlicher Arrak- und Rumessenzen (s. Fruchtäther). Er ist ein Lösungsmittel für Celluloid und Kollodiumwolle sowie ein Lösungs- und Gelatinierungsmittel für Celluloseacetat (B. JAILLARD, *F. P.* 487 350). *Schering* (*D. R. P.* 258 243) empfiehlt ihn als Vergällungsmittel für Alkohol. Vielfach benutzt man den Ester zur Synthese organischer Verbindungen. So liefert er bei der Einwirkung auf magnesiumorganische Verbindungen Aldehyde (L. GATTERMANN, *A.* **347**, 347 [1906]; *Bayer*, *D. R. P.* 157 573). Therapeutisch wird er zur Bekämpfung von Kehlkopf- und Rachenkatarrhen verwendet. Auch bei Maul- und Klauenseuche wirkt er günstig (G. LOCKEMANN und W. ULRICH, *Desinfektion* **9**, 103, *C.* **1924**, II, 2063).

In großen Mengen wurde der *Ameisensäuremethylester*, Kp_{760} 32,3⁰, zur Herstellung des Chlorameisensäuretrichlormethylesters (Perchlormethylformiat) $CCl_3 \cdot O \cdot COCl$, *Kp* 128⁰, benutzt, der aus dem Ameisensäuremethylester durch erschöpfende Chlorierung entsteht (HENTSCHEL *Journ. prakt. Chem.* [2] **36**, 211). Die erstickend riechende Flüssigkeit fand während des Krieges als Reizstoff unter dem Namen Perstoff Verwendung, s. Kampfstoffe, chemische.

Methyl- und Äthylester der Ameisensäure können in sehr starker Verdünnung zur Vertilgung von Vorratsschädlingen wie z. B. Kornkäfer dienen (*I. G.*, *F. P.* 617 784).

Ameisensäureamylester, Isoamylformiat, $HCO_2 \cdot C_5H_{11}$. Obstartig riechende Flüssigkeit. Kp_{760} 123,5⁰; D^{20}: 0,8773. Darstellung durch mehrstündiges Erwärmen von 176 Tl. Amylalkohol und 106 Tl. 86,4%iger Ameisensäure mit 28,5 Tl. 70%igem Calciumchlorid (*D. R. P.* 334 298). Verwendung zur Herstellung von Fruchtäthern, als Lösungsmittel für Celluloid und Kollodiumwolle. *G. Cohn.*

Amido s. auch Amino.

Amidofarbstoffe (*I. G.*) sind saure Azofarbstoffe; sie färben Wolle gut gleich; baumwollene Leisten bleiben weiß; sie sind alkali-, dekatur-, licht-, reib-, schwefel-, schweiß- und wasserecht und mit Hydrosulfit NF ätzbar.

Hierhin gehören Amido-azoschwarz B und T 1911; -blau B, GR, 1910, BA, 1911, eignet sich besonders für Damenkonfektionsstoffe. GGR, 1912, dient zur Herstellung lebhafter Marineblaus bei verhältnismäßig billigem Preis; -brillantrot G, 1910; Amido-echtbraun R, 3 R; -echtgelb R; -echtorange G und -echtrot BB und GG (1925) werden essigsauer gefärbt und durch Nachsetzen von Ameisen- oder Schwefelsäure ausgezogen. Sie dienen in erster Linie in der Färberei licht- und schweißechter Hüte und Damentuche. Sie ziehen auch im neutralen Salzbade auf Wolle und können daher auch in der Halbwollfärberei benutzt werden; Amidogelb E, 1912, mit sehr schöner Abendfarbe. Chromkalibeständig. Wegen seiner guten Löslichkeit auch auf Apparaten zu färben. Kupfer und Blei ändern den Farbton nicht, dagegen fallen die Färbungen in eisernen Gefäßen stumpfer aus. Amido-rot Bl, 1914 und -schwarz ABB, AGG, AGR und RT.

Amidonaphtholrot 2 B, 6 B, 1902, ist der saure Azofarbstoff aus p-Aminoacetanilid und Acetyl-H-Säure, ein braunes Pulver für Misch- und Modefarben. Weil chrombeständig, auch wertvoll zum Abtönen.

$CH_3 \cdot CO \cdot NH - C_6H_4 - N = N - C_{10}H_3(OH)(NH \cdot CO \cdot CH_3)(SO_3Na)_2$

Die Marke G, 1902, ist aus Anilin und Acetyl-H-Säure, ein rotes Pulver. Vgl. *Fierz*, S. 120.

$C_6H_5 - N = N - C_{10}H_3(OH)(NH \cdot CO \cdot CH_3)(SO_3Na)_2$

Amidonaphtholschwarz 4 B, 6 B, saure Disazofarbstoffe, mit Essigsäure zu färben, mit Schwefelsäure zum Erschöpfen des Bades ausgezogen. Viel benutzt als billige und tragechte Schwarz auf Stückware und besonders in der Hutfärberei. *Ristenpart.*

Amine nennt man die organischen Abkömmlinge des Ammoniaks. Man unterscheidet 3 Klassen von Aminen, je nachdem 1, 2 oder alle 3 Wasserstoffatome des Ammoniaks durch organische Radikale ersetzt sind; diese drei Arten von Aminen unterscheidet man als $R \cdot NH_2$ primäre, $\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R'}\!>NH$ sekundäre, $\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{\genfrac{}{}{0pt}{}{R'}{R''}}\!>N$ tertiäre Amine.

Hierbei kann R, R', R'' ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest sein. Sind mit einem Kohlenwasserstoff mehrere Ammoniakreste verbunden, so entstehen Diamine, Triamine u. s. w., die besonders in der aromatischen Reihe von Bedeutung sind.

In der Natur kommen Amine nur in so unbedeutender Menge vor, daß sie für die technische Darstellung nicht in Betracht kommen. Die Amine werden vielmehr ausnahmslos künstlich dargestellt. Allgemeine Methoden zur Darstellung von Aminen sind:

Umsetzung von Alkylhaloiden mit Ammoniak. Hierbei entstehen nacheinander primäre, sekundäre und tertiäre Amine:

$$\text{I. } NH_3 + CH_3J = NH_2 \cdot CH_3 \cdot HJ; \quad \text{II. } NH_2 \cdot CH_3 + CH_3J = NH(CH_3)_2 \cdot HJ;$$
$$\text{III. } NH(CH_3)_2 + CH_3J = N(CH_3)_3 \cdot HJ.$$

Aus dem Trimethylamin kann sich endlich durch Addition eines weiteren *Mol.* CH_3J die quartäre Ammoniumverbindung $N(CH_3)_4J$ bilden, die aber nicht mehr zu den Aminen zu rechnen ist. Das Alkylhaloid kann durch alkylschwefelsaures Salz oder durch Dialkylsulfate ersetzt werden.

Eine weitere Methode zur Herstellung von Aminen, die besonders für die aromatische Reihe von Wichtigkeit ist, geht von den Nitroverbindungen der Kohlenwasserstoffe aus, die durch energische Reduktion in die Amine verwandelt werden.

Sodann lassen sich primäre Amine aus den Amiden der um ein Kohlenstoffatom reicheren Carbonsäuren durch den HOFMANNschen Abbau mittels Chlor und Natronlauge gewinnen; vgl. Anthranilsäure unter Benzoesäure.

Die aliphatischen Amine sind technisch von geringer Bedeutung, umso wichtiger sind die aromatischen; es gibt wohl nur vereinzelt einen stickstoffhaltigen Farbstoff, zu dessen Darstellung Amine entbehrlich wären.

Näheres s. Alkylamine, Anilin, Benzidin, Naphthalinabkömmlinge (Naphthylamine, Naphthylendiamine), Toluol und Abkömmlinge (Toluidine, Toluylendiamine, Tolidin), Xylol (Xylidine) Anthrachinon u. s. w.

G. Cohn (F Sachs †).

Aminobenzoesäuren s. Benzoesäure.

Aminobenzolsulfosäuren s. Anilin.

Aminoessigsäure s. Glykokoll.

Aminogenblau R, RN und **-violett** R (*Ciba*): sind substantive Baumwollfarbstoffe, die sich diazotieren und mit β-Naphthol entwickeln lassen. Sie stehen an Echtheit hinter den neueren Entwicklungsfarbstoffen zurück. *Ristenpart.*

Aminonaphthole und Aminonaphtholsulfosäuren s. Naphthalinabkömmlinge.

Aminophenole s. Phenole.

Aminschwarz 4 B, 10 B [1906], A, 4 A [1912] (*I. G.*) saure Azofarbstoffe für Wolle, gut egalisierend und unempfindlich gegen hartes Wasser, mit Schwefelsäure färbbar, aber auch im neutralen Bade aufziehend, daher auch für die Halbwolleinbadfärberei. Auf Grund ihrer Lichtechtheit für Hutfärberei sowie Herren- und Damenkonfektion viel benutzt. *Ristenpart.*

Ammoniak. Die gebräuchlichsten Ammoniumsalze sind bereits seit sehr langer Zeit bekannt. Die alten Ägypter bedienten sich des Salmiaks, und die Araber kannten außer diesem auch das Ammoniumcarbonat. Wässerige Ammoniakflüssigkeit finden wir dagegen erst bei den Alchimisten erwähnt. PRIESTLEY stellte in der zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts das Ammoniakgas dar, als er Quecksilber als Absperrflüssigkeit benutzte. Er brachte es durch den elektrischen Funken sowie durch Erhitzen mit Metalloxyden zum Zerfall. Von SCHEELE wurde die qualitative, von A. BERTHOLLET und HENRY die quantitative Zusammensetzung nachgewiesen.

Der Name Ammoniak stammt von „sal ammoniacum", das man auch als s. armeniacum und s. armoniacum bezeichnet findet. Man verstand darunter ursprünglich Steinsalz, übertrug den Namen jedoch bald auf das Ammoniumchlorid, den Salmiak. Französische Forscher leiteten hiervon im 18. Jahrhundert das Wort „Ammoniaque" ab, und daraus bildeten die Deutschen zunächst „Ammonium", sowohl für Ammoniakgas wie für Ammoniumcarbonat, die man bis dahin „flüchtiges Laugensalz" und „flüchtiges Alkali" genannt hatte (nach SPIEGEL, Der Stickstoff. Braunschweig 1903).

Eigenschaften. Das Ammoniak ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Gas von intensiv stechendem Geruch und scharf alkalischem Geschmack. Sein *Vol-Gew.* (Luft $=1$) ist 0,5962; 1 *l* Ammoniakgas wiegt bei 0^0 und 760 *mm* Druck 0,7708 *g*. Der Ausdehnungskoeffizient beträgt zwischen 0 und 100^0 0,003847, die spezifische Wärme ist 0,5009 bei 0^0, 0,5317 bei 100^0 und 0,5029 bei 200^0. Die Bildungswärme aus seinen Elementen beträgt für NH_3 beim absoluten Nullpunkt 10329 *Cal.* und bei $700-1000^0$ 12000 bzw. 12800 *Cal.* Das Ammoniakgas wird äußerst heftig und unter lebhafter Wärmeentwicklung von Wasser absorbiert, wobei Temperatur und Druck eine wichtige Rolle spielen. 1 *g* Wasser von 0^0 absorbiert bei 760 *mm* Druck 1146 cm^3 Ammoniakgas $=$ 0,899 *g*. Die *konz.* wässerige Lösung des Ammoniaks erstarrt beim Abkühlen zwischen -38^0 und -41^0 in biegsamen

glänzenden Nadeln, bei —49° zu einer Gallerte, die fast geruchlos ist. Das Ammoniak ist ferner in wässerigen Salzlösungen, in Äther und den verschiedenen Alkoholen löslich, wenn auch weniger leicht als in Wasser. Über die Eigenschaften des verdichteten Ammoniaks s. S. 362.

Die technische Herstellung des Ammoniaks durch direkte Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff (vgl. Ammoniak, synthetisches, Bd. I, 363) drängte in den letzten Jahren die Bedeutung der übrigen Verfahren zurück, doch werden noch immer große Mengen aus natürlichen Rohstoffen, insbesondere bei der trockenen Destillation der Steinkohle (s. Kokerei, Leuchtgas) gewonnen. Auch aus Calciumcyanamid (s. d.) wurde besonders während des Krieges durch Verseifen Ammoniak hergestellt.

I. Ammoniak aus natürlichen Rohstoffen.

Vorkommen. Das Ammoniak tritt in der Natur fast ausschließlich in Form seiner Salze, u. zw. vorwiegend als Bicarbonat, Nitrit, Nitrat, Sulfid, Chlorid und Sulfat auf und verdankt seine Entstehung dem Zerfall stickstoffhaltiger organischer Stoffe oder vulkanischer Tätigkeit. Die Luft enthält stets Ammoniumsalze in wechselnden Mengen; in industriereichen Städten hat man bis zu 100 Tl. in 1000000 Tl. Luft gefunden. Aus der Luft gelangt das Ammoniak durch die meteorischen Niederschläge auf die Erde, und hier entstehen fortlaufend neue Mengen von Ammoniak durch den natürlichen Zerfall von Tier- und Pflanzenkörpern. Durch Herauslösen aus dem Erdboden gelangt es regelmäßig in das Wasser der Flüsse, Seen und Meere.

Als Zersetzungsprodukt der Steinkohle findet man Chlorammonium und Ammoniumsulfat an brennenden Steinkohlenlagern, z. B. am brennenden Berg bei Dudweiler. Ebenso tritt es an Vulkanen auf, z. B. am Hekla, Ätna und Vesuv als Mascagnin (Ammoniumsulfat), doch ist noch nicht klargestellt, ob es in diesen Fällen vulkanischer Tätigkeit oder der Zersetzung von Pflanzen durch Lavaströme seinen Ursprung verdankt. Ammoniumsulfat findet man auch in der Ufererde der Lagunen, und Ammoniumcarbonat ist ein regelmäßiger Begleiter der Guanolager.

Natürliches Ammoniumsulfat wird nur aus den Soffionen Toskanas industriell gewonnen. Nach v. HELMOLT (DAMMER, Chem. Techn. I, 491) beträgt die Ausbeute dortselbst in 24^h etwa 1,5 *t* Sulfat.

Die weitaus größte Menge des Ammoniaks und seiner Salze entstammt der trockenen Destillation fossiler Brennstoffe, u. zw. in erster Linie der Destillationskokerei und Leuchtgaserzeugung, der die Steinkohle als Rohstoff dient, ferner der Schiefer- und Braunkohlenschwelerei und endlich der Torfvergasung.

Die Steinkohle enthält je nach ihrem Alter und ihrer Herkunft 0,2—2,5% Stickstoff (auf wasser- und aschefreie Substanz, sog. Reinkohle, bezogen), dessen Vorhandensein teils auf den Eiweißgehalt der Ursprungspflanzen, teils auf Einlagerung tierischer Reste in die Pflanzenmasse, aus der die Steinkohle entstanden ist, zurückgeführt werden muß. Die größten Stickstoffmengen kommen in den Gas-, Gasflamm- und Kokskohlen vor. DREHSCHMIDT (*Journ. f. Gasbel.* **1904**, 677) fand z. B. bei der Untersuchung von 68 Gaskohlen verschiedener Herkunft folgende Grenzwerte (auf Reinkohle bezogen): schlesische Kohle 1,02—1,76%; westfälische Kohle 1,42—1,85%; englische Kohle 1,10—1,94%. Der Stickstoff ist in der Steinkohle offenbar in Form komplizierter organischer Verbindungen enthalten, die beim Entgasungsvorgang zerfallen und in den Produkten als Stickstoffbasen, Ammoniak, Cyanwasserstoff und freier Stickstoff auftreten. Die Ammoniakausbeute hängt unter sonst gleichen Umständen von der Art der vergasten Kohle, jedoch nicht vom Stickstoffgehalt ab, u. zw. wird sie umso höher, je weniger Koks die Kohle liefert. DREHSCHMIDT fand, daß bei 1100—1200° vom Gesamtstickstoff in Ammoniak übergingen: bei schlesischen Kohlen 11,1—20,4%; bei westfälischen 11,3—17,0% und bei englischen 11,2—25,0%.

Da das Ammoniak schon bei beginnender Rotglut anfängt zu zerfallen (RAMSAY und YOUNG, *Journ. chem. Soc. London* **45**, 88 [1884], HABER und VAN OORDT, *Ztschr. anorgan. Chem.* **44**, 341 [1905]), so muß man annehmen, daß bei der Destillation ursprünglich weit mehr davon entsteht, als sich nachher in den Produkten wiederfindet. MAYER und ALTMAYER (*Journ. f. Gasbel.* **50**, 49 [1907]) haben eine Saarkohle Heinitz mit 1,13% *N* im elektrischen Ofen entgast und die Ammoniakausbeute bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Sie fanden die in Abb. 119 dargestellten Werte, aus denen hervorgeht, daß die Ammoniakentwicklung bei 800° ihren Höchstwert erreichte. Von der entwickelten Menge zerfällt ein großer Teil wieder beim weiteren Ansteigen der Temperatur. Lediglich die Zerfallsträgheit des Ammoniaks und die schützende Wirkung der gleichzeitig entstehenden Gase und Dämpfe verhindern den völligen Zerfall. Wasserdampf wirkt sowohl auf die Bildung wie die Erhaltung des Ammoniaks sehr günstig ein. So kann man den im Koks enthaltenen Stickstoff durch Behandeln mit Wasserdampf bei Glühhitze zum Teil in Ammoniak überführen (RICKMAN, *D. R. P.* 8238; YOUNG, *E. P.* 1377 [1882]; *D. R. P.* 281 096, 288 524, 301 979, 313 470, 369 634, 398 254). Viel günstiger ist aber die Destillation der Kohle in Wasserdampf. BEILBY (*Journ. Soc. chem. Ind.* **1884**, 216) hat dies 1883 auf den Oakbank-Werken zuerst ausgeführt und bei 1 bis $1^1/_2$ *t* Dampf für 1 *t* Kohle 4,0 bis 5,6% Ammoniumsulfat gewonnen, was einer Ausbeute von 60–70% des Gesamtstickstoffes der Kohle entspricht. MOND (*E. P.* 3821 [1883], 3923 [1883], 8973 [1885], 12440 [1893]; *Journ. Soc. chem. Ind.* **1889**, 505; *Ztschr. angew. Chem.* **2**, 513 [1889]; *Stahl u. Eisen* **1895**, 464; *Journ. Gaslight* **1903**, 80) hat sich sehr eingehend mit dem Verfahren beschäftigt und es in großem Umfang bei der Kraftgas(MOND-Gas-)erzeugung eingeführt. Er vergast die Kohle in einem auf 150° vorgewärmten Gemisch von Dampf und Luft und gewinnt etwa 50% des Stickstoffes als Ammoniak. Die der Vergasung vorhergehende Entgasung der Kohle findet dabei bei 300–600° statt. Es werden heute mehr als 1 Million *t* Kohlen in England nach dem Verfahren von MOND verarbeitet. Auch in Deutschland ist der MOND-Gasprozeß vor einigen Jahren eingeführt worden. Die zu diesem Zwecke gegründete DEUTSCHE MOND-GASGESELLSCHAFT hat die erste Anlage in Mont Cenis bei Sodingen errichtet. Nach CARO gewinnt man dort aus 1 *t* Kohle 40 *kg* Ammoniumsulfat, was 70–80% des Gesamtstickstoffes entspricht. Außerdem werden 3500 m^3 Gas von 1100–1200 *W. E.* erzeugt (s. auch H. R. TRENKLER, Die Gaserzeuger. Berlin 1923). Dasselbe Verfahren ist auch von CARO auf die sog. Waschberge und ferner auf Braunkohle und Torf mit Erfolg ausgedehnt worden (Näheres vgl. Kraftgas).

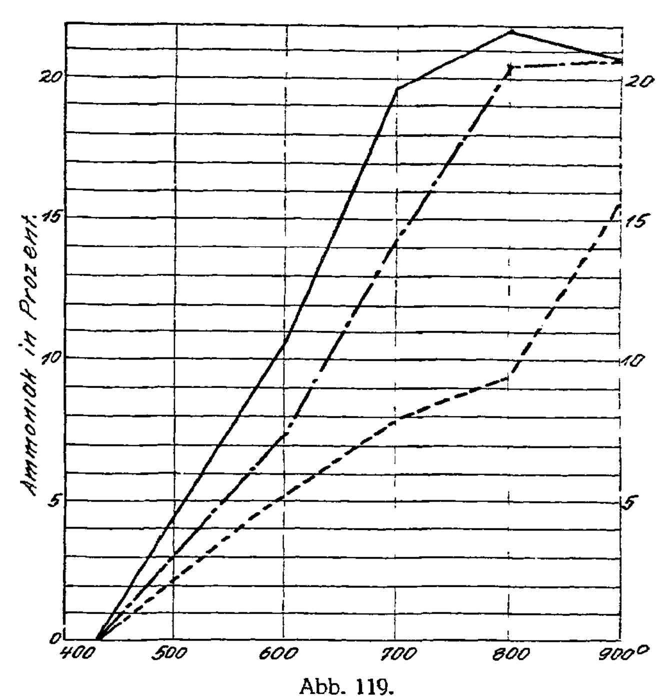


Abb. 119.
Ammoniakausbeute bei der Entgasung von Saarkohle.
——— Ammoniakausbeute bei dreistündiger Dauer;
-·-·-· Ausbeute während der Anheizperiode;
- - - - Elementar auftretender Stickstoff bei 3stündiger Entgasung.

WOLTERECK (*Chem.-Ztg.* **33**, 277 [1909]) gewinnt Ammoniak dadurch, daß er Luft und Wasserdampf bei 450° über grubenfeuchten Torf, der bis zu 80% Wasser enthalten darf, leitet. Dabei soll auch ein Teil des Luftstickstoffs in Ammoniak übergehen. Es werden etwa 5% Ammoniumsulfat, 1—1½% Essigsäure und 3—8% Paraffin gewonnen. CARO (*Chem.-Ztg.* **35**, 5 [1911]) bestreitet entschieden, daß bei diesem Verfahren der Luftstickstoff in Ammoniak verwandelt werde (s. auch LYMN, *Chem.-Ztg.* **34**, 1334 [1910] und WOLTERECK, *Chem.-Ztg.* **35**, 626 [1911]). Eine Anlage nach WOLTERECK ist seit mehreren Jahren in Carnlough (Irland) in Betrieb. Sie lieferte bereits 1909 etwa 5000 *t* Sulfat. Die Ausbeute betrug für 100 *t* Trockentorf etwa 5 *t* Sulfat. IRELAND und SUGDEN (*D. R. P.* 175 401, 176 616, 180 141, 205 006) arbeiten in ganz ähnlicher Weise. Der Torf wird durch Pressen oder Nutschen in dünner Schicht bis auf 70% entwässert und darauf in stehenden, schamottegefütterten Retorten mit feuchter Luft bei 400—500° behandelt. Nach Einleitung der Reaktion unterbricht man die Wärmezufuhr und setzt das Wasser in Nebelform zu. Das teer- und staubfreie Gas wäscht man mit Sodalösung und Schwefelsäure zur Gewinnung von Essigsäure und Ammoniak. Die Ammoniakausbeute beträgt etwa 2,6% der Trockensubstanz. JONES und SUAREZ (*D. R. P.* 234 793) vergasen den Torf bei 600—800° in Luft, Dampf und Generatorgas. SAUER (*D. R. P.* 314 015) führt bei der Verarbeitung im Generator das Dampf-Luft-Gemisch gleichzeitig in den oberen und unteren Teil der für die Ammoniakbildung bestimmten Schicht ein und zieht die Reaktionsgase in der Mitte der Schicht ab (vgl. auch Torf).

Zur Gewinnung von Ammoniak auf dem Wege der trockenen Destillation kann man auch den Seeschlick, die sog. Mudde, als Ausgangsmaterial benutzen. Dieser Schlick ist sehr reich an tierischen Überresten und enthält daher viel Stickstoffverbindungen, die bei der Zersetzung Ammoniak liefern.

Statt Dampf zur Erhöhung der Ammoniakausbeute bei der Destillation fossiler Brennstoffe anzuwenden, versuchte man seit langem, diesen Erfolg durch Zumischen starker Basen zu erzielen. Obgleich das „Kalken" der Kohle mehrfach den Gegenstand eifriger Forschung bildete (KNUBLAUCH, *Journ. f. Gasbel.* **1887**, 55, 96; SCHILLING, *Journ. f. Gasbel.* **1887**, 707, 742, 771; FÜRTH, *Wasser u. Gas* **1912**, 221), erwies es sich wegen zu hoher Aufbereitungskosten als praktisch nicht geeignet. Das gleiche gilt für die Vorschläge von BRAT, der Torf im Autoklaven unter 6 *Atm.* Druck und bei 170—200° mit Alkali- oder Erdalkalihydroxyden behandeln will (*D. R. P.* 349 086, 349 087, 350 876).

Es ist schon lange bekannt, daß kochsalzhaltige Kohlen bei der Destillation große Mengen Salmiak liefern. Die Gegenwart von Salzsäure macht, ähnlich wie der Wasserdampf, das Ammoniak widerstandsfähig gegen den Einfluß hoher Temperaturen. Aus diesen Erfahrungen entstanden jedenfalls die Vorschläge von RIEDEL (*D. R. P.* 298 591, 298 603, 300 091, 303 242, 303 362, 304 211, 304 212, 304 383, 305 571, 368 090), wonach dem Brennstoff vor der Verarbeitung Chloride zugesetzt werden.

Die Melasseschlempe der Zuckerfabrikation wird schon seit langer Zeit als Rohstoff für die Ammoniakdarstellung benutzt. Nach PATAKY (*D. R. P.* 86400) dickt man sie bis auf 70° Brix ein, mischt sie darauf mit 0,5—1 Tl. geglühter Tonerde und destilliert sie bei schwacher Rotglut. Die Gase führt man über schwachrotwarmen Kalk und wäscht sie mit Wasser und Schwefelsäure. Man gewinnt sieben Achtel des Ammoniaks als Carbonat, den Rest als Sulfat. MATTHIESEN (*D. R. P.* 89147, 93397) leitet die Schlempegase über Ziegel, die aus Bauxit, Schlempekohle und Alkalicarbonat, ev. auch unter Zusatz von Schlempe, hergestellt sind. STERNBERG (*D. R. P.* 105 638) destilliert die Schlempe im wasserdampfhaltigen Luftstrom. Die Ammoniakentwicklung beginnt dann bei 100° und ist bei 500° beendet. Branntweinschlempe wird nach EFFRONT (*D. R. P.* 209 114) zur Gewinnung des Ammoniaks erst konzentriert und zur Zersetzung der organischen Alkaliverbindungen mit Harzen vermischt; darauf destilliert man sie bis 700° in Luft.

Die Ammoniakgewinnung aus menschlichem und tierischem Harn u. dgl. sowie aus den Tankwässern der Chicagoer Schweineschlächtereien ist heute bedeutungslos.

Verarbeitung des Gaswassers.

Das bei der trockenen Destillation und verwandten Vorgängen entstandene Ammoniak wird meist durch Auswaschen mit Wasser den Destillationsgasen entzogen (vgl. Leuchtgas, Kokerei, Braunkohlenschwelerei, Torf, Kraftgas). Die direkte Absorption mit Schwefelsäure wird nur in Kokereien praktisch ausgeübt. Das bei der Wasserwaschung abfallende Gaswasser ist eine beinahe farblose, klare Flüssigkeit, die nach Schwefelammonium und Teer riecht und stets ein höheres *spez. Gew.* als 1 hat. An der Luft dunkelt es sehr schnell nach und trübt sich etwas. Da bei der Waschung nicht nur NH_3, sondern auch CO_2, H_2S und HCN aufgenommen werden, ist das Ammoniak im Gaswasser nur in Form von Salzen vorhanden, u. zw. teils als Salze, die beim Kochen zerfallen (Carbonate, Sulfid, Sulfhydrat, Cyanid), teils als kochbeständige, fixe Salze (Sulfat, Sulfit, Thiosulfat, Thiocarbonat, Chlorid, Ferrocyanid, Rhodanid). Kochsalzhaltige Kohle liefert ein an Chlorid reiches Wasser, schwefelreiche Kohlen ergeben ein Wasser mit viel Schwefelverbindungen. Wird der Cyanwasserstoff aus dem Gase ausgewaschen, so enthält das Gaswasser nur Spuren von Cyanverbindungen (s. LINDER, *Journ. Gaslight* **1905**, 223).

Lufthaltiges Gas liefert ein an schwer zersetzlichen Salzen reiches Gaswasser, u. zw. infolge der Oxydation der Schwefelverbindungen; auch beim Lagern des Gaswassers in Gruben steigt der Gehalt an fixen Salzen. Ein Beispiel dafür gibt LINDER (*Journ. Gaslight* **1905**, 642):

	Das Gaswasser enthielt:	unmittelbar nach der Gewinnung *g* in 1 *l*	nach 1½jähriger Lagerung *g* in 1 *l*
	Ammoniak:		
	leicht zersetzlich	21,76	19,20
	schwer zersetzlich	5,76	10,60
	im ganzen	27,52	29,80
	Gesamtschwefel	8,55	9,12
davon in %	als Sulfat	0,7	4,5
	„ Rhodanid	23,4	57,9
	„ Thiosulfat	3,1	16,4
	Kohlendioxyd	25,51	21,22
	Schwefelwasserstoff	6,61	2,05
	Cyanwasserstoff	0,68	0,00
	Ferrocyan als HCN ber.	0,068	0,00

Auch das zur Kohlendestillation benutzte Retortensystem übt nach CARPENTER (*Journ. Gaslight*, **1908**, 98) einen Einfluß auf die Zusammensetzung des Gaswassers aus.

Man bewahrt das Gaswasser gewöhnlich in unterirdischen Gruben auf. Gruben aus Eisenbeton und solche aus Stampfbeton bewähren sich gut (*Journ. f. Gasbel.* **1911**, 563); doch sind auch gemauerte Gruben in Gebrauch (*Journ. Gaslight*, **1911, 116**· 376). Am besten ist es, die Gruben noch zu asphaltieren oder wenigstens zu teeren, DE LIEFDE (*Journ. f. Gasbel.* **1910**, 560) empfiehlt, den Boden geneigt anzulegen und an der tiefsten Stelle mit einer Vertiefung für das Pumpensaugrohr zu versehen. Die Gruben müssen dicht abgedeckt sein, da sonst die Ammoniakverluste sehr groß werden. HENDRICKSON (*Journ. Gaslight*, **1911, 115**, 592) hat praktische Versuche über den Umfang dieser Verluste ausgeführt.

Die Verarbeitung des Gaswassers richtet sich nach der Größe des betreffenden Werkes und nach seiner Lage. Abseits des Verkehrs liegende kleine Werke geben das Gaswasser oft unmittelbar an Landwirte ab. Hat das Wasser nicht mehr als 0,9—1,2° *Bé*, so kann es im Spätjahr zum Düngen der Wiesen und Äcker benutzt werden (*Journ. f. Gasbel.* **1909**, 1083). RYGARD (*Journ. f. Gasbel.* **1910**, 246) empfiehlt, das Wasser mit Schwefelsäure zu neutralisieren, es mit Torfstreu zu mischen und dann als Dünger zu benutzen. Auch OTT (*Journ. f. Gasbel.* **1905**, 902,

1157) befürwortet die Neutralisation des Gaswassers mit Schwefelsäure, will jedoch die Salzlösung in Bleipfannen, die von der Abhitze der Retortenöfen geheizt werden, zur Krystallisation eindampfen. Er fand in einer Probe derart gewonnenen Salzes aus dem Gaswerk Zug 20,3% *N* (statt 21,2%).

Die allgemein gebräuchliche Verarbeitung des rohen Gaswassers besteht darin, durch Auskochen das Ammoniak auszutreiben und in Form von verdichtetem Gaswasser (S. 358), Salmiakgeist, flüssigem Ammoniak (S. 360) oder Ammoniumsulfat zu gewinnen. Verschiedentlich sind Vorschläge gemacht worden, aus dem Gaswasser vor der Destillation Cyanverbindungen zu gewinnen; da jedoch die bezüglichen Verfahren entweder gar nicht oder nur vorübergehend angewendet worden sind, sei auf folgende Literatur verwiesen: STORCK und STROBEL, Ber. d. österr. Ges. z. Förd. d. chem. Ind. **1879**, 10; GASCH, *Journ. f. Gasbel.* **1886**, 550; BUNTE, ebenda **1887**, 1063; BOWER, *D. R. P.* 88052, *E. P.* 2918 [1882] und *E. P.* 361 [1896]; DONATH, *Journ. f. Gasbel.* **1901**, 880; GUTKNECHT, *E. P.* 9396 [1903]; HERRY, *F. P.* 403056; GROSSMANN, *E. P.* 19888 [1907].

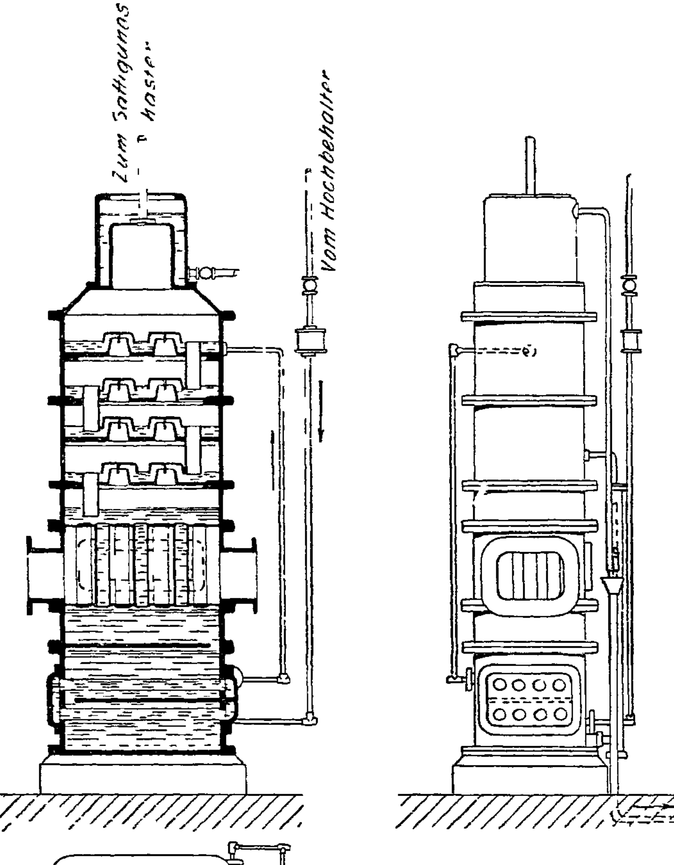


Abb. 120. Abtreibeapparat der *Bamag* mit Heizung durch Rauchgase.

Das Auskochen des Gaswassers muß, wenn man das gesamte Ammoniak gewinnen will, in 2 Abschnitten ausgeführt werden. Beim Erhitzen zum Sieden zerfallen nur die leichtzersetzlichen Salze, die Carbonate und Sulfide; um auch die sog. fixen Salze zu spalten, ist es nötig, dem Gaswasser eine starke Base zuzusetzen, als welche man in der Praxis Ätzkalk, u. zw. in Form von Kalkmilch, benutzt. Man würde zwar schon dem kalten Gaswasser Kalkmilch zusetzen können, wie es FELDMANN im *D. R. P.* 31237 vorgeschlagen hat, und gewänne dann das gesamte Ammoniak in einer Operation; jedoch würden in dem Falle die gesamte Kohlensäure und Schwefelwasserstoff ebenfalls vom Kalk gebunden werden, und dadurch stiege der Kalkverbrauch ganz außerordentlich. Daher pflegt man allgemein das Gaswasser zunächst für sich auszukochen, bis die Carbonate und Sulfide zerstört sind, und dann erst durch Zusatz von Kalkmilch die fixen Salze zu zersetzen. Diese Zersetzung der fixen Salze durch Kalkmilch ist zuerst von PETER WARD (*E. P.* 1852) vorgeschlagen worden.

Bis zu den Siebzigerjahren des vorigen Jahrhunderts führte man das Auskochen des Gaswassers in Kesselapparaten aus, die abwechselnd beschickt und entleert und mit Rostfeuerungen beheizt wurden. Abbildungen und Beschreibungen der damals gebräuchlichsten Formen finden sich in SCHILLINGS Handbuch der Steinkohlengasbeleuchtung, 3. Aufl., München 1879. Heute werden solche, für den unter-

brochenen Betrieb bestimmte Vorrichtungen nur noch auf sehr kleinen Gaswerken sowie manchmal für besondere Zwecke, z. B. für die Salmiakgeistfabrikation, angewendet.

Viel wirtschaftlicher und leistungsfähiger als die Apparate der erwähnten Art sind die heute allgemein gebräuchlichen, in denen das Gaswasser während des Durchflusses ausgekocht wird, die also ununterbrochen arbeiten. Sie leiten sich baulich von der Spiritusdestillierkolonne SAVALLES ab und beruhen auf dem Grundsatz, das in dünner Schicht fließende Gaswasser nach dem Gegenstromprinzip mit Dampf auszukochen. Das Verdienst, diese Apparate in die Ammoniakfabrikation eingeführt zu haben, gebührt LAMING (CLEGG, Treatise on gasmanufacture, London 1841, 382), der als erster die sog. Coffey Still zur Destillation von Gaswasser anwendete.

Die heutigen **Gaswasserabtreiber** bestehen aus übereinanderliegenden Kammern aus Gußeisen, die unter sich durch abwärts gerichtete Überläufe für das Wasser und durch aufwärts gerichtete Stutzen für den Dampf verbunden sind. Ein solcher Apparat, von der *Bamag* für Beheizung mit Feuerungsabgasen gebaut, ist in Abb. 120 im Schnitt und in der Ansicht dargestellt. Sein Unterteil, in dem sich das abgetriebene Wasser sammelt, ist mit Röhren zum Vorwärmen des zu destillierenden Gaswassers durchzogen, darüber befindet sich der durch die Rauchgase geheizte Feuerraum, und auf diesem bauen sich vier der beschriebenen Kammern auf. Man erkennt in ihnen die seitlich angebrachten, gegeneinander versetzten Wasserüberläufe, die so lang sind, daß sie in die Wasserschicht der jeweils folgenden Kammer eintauchen. Die Dampfstutzen liegen zwischen ihnen und sind mit Hauben überdeckt, deren gezackter Rand in das Wasser eintaucht. Während letzteres von Kammer zu Kammer fließt, wird es von dem Dampfe, der unter dem Zackenrand der Hauben hervorquillt, kräftig aufgerührt und ausgekocht. Der Dampf entsteht aus dem Wasser selbst im Heizraum. Den Abschluß der Kolonne bildet ein Rückflußkühler, der einen Teil des Dampfes wieder niederschlägt und auf diese Weise den ammoniakhaltigen Dampf anreichert. Das Gaswasser kommt vom Hochbehälter, durchfließt den Vorwärmer und tritt dann oben in die Kolonne ein. Es wird nicht mit Kalkmilch vermischt, da der Kalk im Heizraum leicht festbrennen würde. Auf die Gewinnung des fixen Ammoniaks verzichtet man also. Die Anlage ist nur für kleine Gaswerke bestimmt.

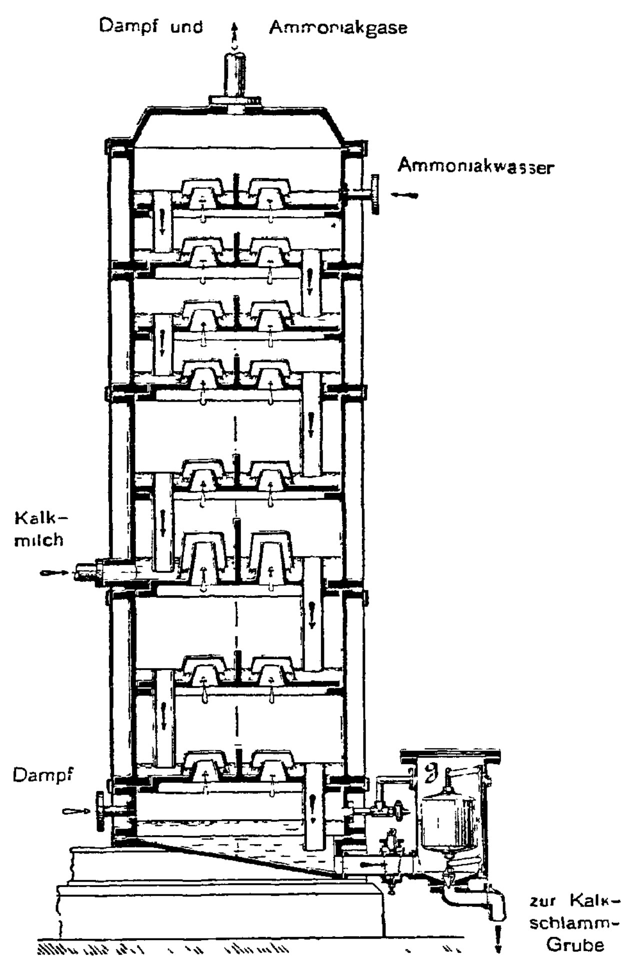
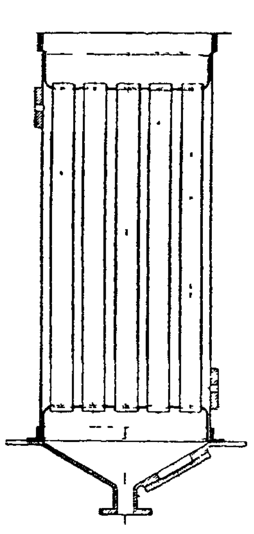


Abb. 121. Abtreibeapparat der *Bamag*.

In größeren Betrieben arbeitet man nie mit unmittelbarer Feuerung, sondern stets mit Kesseldampf und kann dann auch das fixe Ammoniak gewinnen. Die Abtreiber sind in dem Falle etwas anders gestaltet, wie Abb. 121 zeigt, die einen

gebräuchlichen Apparat der *Bamag* wiedergibt. An Stelle des Heizraumes befinden sich 2 Kammern, von denen die untere sich durch besonders tiefe Tauchungen auszeichnet; der Sammelraum für das abgetriebene Wasser ist auf das kleinste Maß beschränkt und der gewonnene Platz ebenfalls zur Unterbringung von 2 Kammern benutzt worden, so daß im ganzen 8 Kammern in 3 Abteilungen vorhanden sind. Das rohe Gaswasser fließt oben in die Kolonne ein, während sich der Dampfeingang in dem Sammelraum, also zu unterst befindet. In die mittlere Abteilung mündet die Kalkmilchleitung ein. Die einzelnen Kammern oder Zellen werden durch Zwischenböden gebildet, die auf den Vorsprüngen der gußeisernen Ringe liegen, aus denen das Gehäuse zusammengesetzt ist. Auf der Mitte jedes Bodens ist eine Rippe aufgegossen, die den Boden in 2 Hälften scheidet und nur an der Wand einen Durchgang freiläßt.

Das in der Abbildung durch schwarze Pfeile gekennzeichnete Wasser tritt, gegebenenfalls vorgewärmt, in die oberste Zelle ein, fließt um die vordere Haube herum, geht durch den von der Gußrippe freigelassenen Raum zur andern Seite des Bodens, umfließt die hintere Haube und läuft zur nächsten Zelle über. Hier und in den folgenden Zellen wiederholt sich dasselbe Spiel, doch wechselt, da die Überläufe gegeneinander versetzt sind, jedesmal die Richtung, so daß das Wasser im Zickzack die Kolonne durchfließt. In der obersten, aus 4 Zellen bestehenden Abteilung wird das Wasser so stark ausgekocht, daß es seine flüchtigen Ammoniaksalze beim Überlauf in die 2. Abteilung bereits abgegeben hat. In der 6. Zelle tritt nun die Kalkmilch hinzu und macht das gebundene Ammoniak frei, das nunmehr in der 3. Abteilung ausgetrieben wird. Aus dem Sammelbehälter fließt das ausgekochte „Abwasser" durch ein Schwimmerventil ab. Es durchläuft einen Röhrenvorwärmer, Abb. 122, und wärmt in diesem das zu verarbeitende Gaswasser auf 70–80⁰ vor.



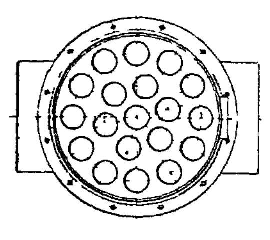
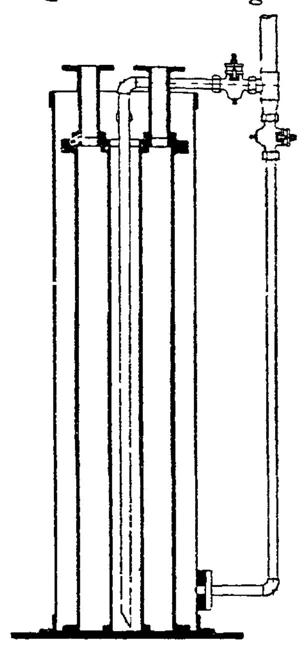


Abb. 122.
Röhrenvorwärmer.



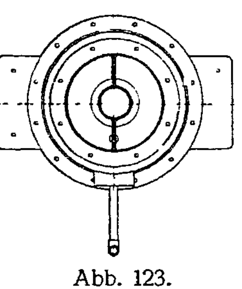


Abb. 123.
Rückflußkühler.

Der Dampf, in Abb. 121 durch helle Pfeile gekennzeichnet, tritt seitlich in den Abwassersammelraum ein und geht durch die kurzen Dampfstutzen der Zellenböden unter fortwährender Durchbrechung der Wasserverschlüsse an den Zackenrändern der Hauben ununterbrochen aufwärts, belädt sich mit Ammoniak und führt dieses oben aus der Kolonne heraus. Er tritt zur teilweisen Entwässerung der Gase zunächst in einen Rückflußkühler, Abb. 123, ein. Dieser besteht aus einem zylindrischen Gefäß, in das ein geteilter, ringförmiger Kühlzylinder eingesetzt ist. Das Dampfgemisch durchstreicht diesen Zylinder, während der Mantel von Gaswasser oder Reinwasser durchflossen wird. Den Grad der Rückflußkühlung regelt man durch Einstellung des Kühlwasserzulaufs. Das im Kühler verdichtete, an Ammoniak sehr reiche Wasser fließt in die oberste Zelle der Kolonne zurück.

Der in dem Abtreiber herrschende Dampfdruck beträgt 0,1—0,3 *kg/cm²*. Die tägliche Leistung beträgt 30—200 m^3 Gaswasser mit 2,5—3% NH_3; das Abwasser enthält nur noch etwa 0,005% NH_3.

Nicht immer pflegt man die 3 Abteilungen der Kolonne übereinander zu bauen, sondern setzt auch häufig die Abteilung zum Austreiben des fixen Ammoniaks neben die beiden andern Abteilungen. Ein Beispiel für diese Anordnung ist der in Abb. 124 dargestellte Abtreiber von KOPPERS, Essen. Bei ihm liegt das Zersetzungsgefäß für die fixen Salze natürlich unter dem Kohlensäureausscheider (s. S. 358), ist aber bedeutend tiefer als beim *Bamag*-Apparat und kann für sich mit Dampf geheizt werden. Das mit Kalkmilch gemischte Wasser fließt zu der davor stehenden, sog. Kalkkolonne über, die in bekannter Weise mit Dampf geheizt wird und deren Dampfraum mit dem Dampfraum des Mischgefäßes verbunden ist. In jeder Zelle des Abtreibers befinden sich zwei langgestreckte Hauben über den Dampfeinlässen, die nur an einer Seite offen und ausgezackt sind. Sie sind derart zu den Wasserüberläufen angeordnet, daß das Wasser stets von außen nach innen fließen und über sie hinwegwallen muß, also zwangläufig über die Dampfaustrittstellen geführt wird. Dadurch ergibt es sich von selbst, daß die Hauben zweier übereinanderliegender Stellen sich stets kreuzen müssen und auch der Weg des Wassers kreuzförmig ist. Schließlich kann man als dritte grundsätzliche Ausführungsart die Abteilungen zum Austreiben des freien und fixen Ammoniaks übereinander anordnen und die Kalkkammer danebensetzen.

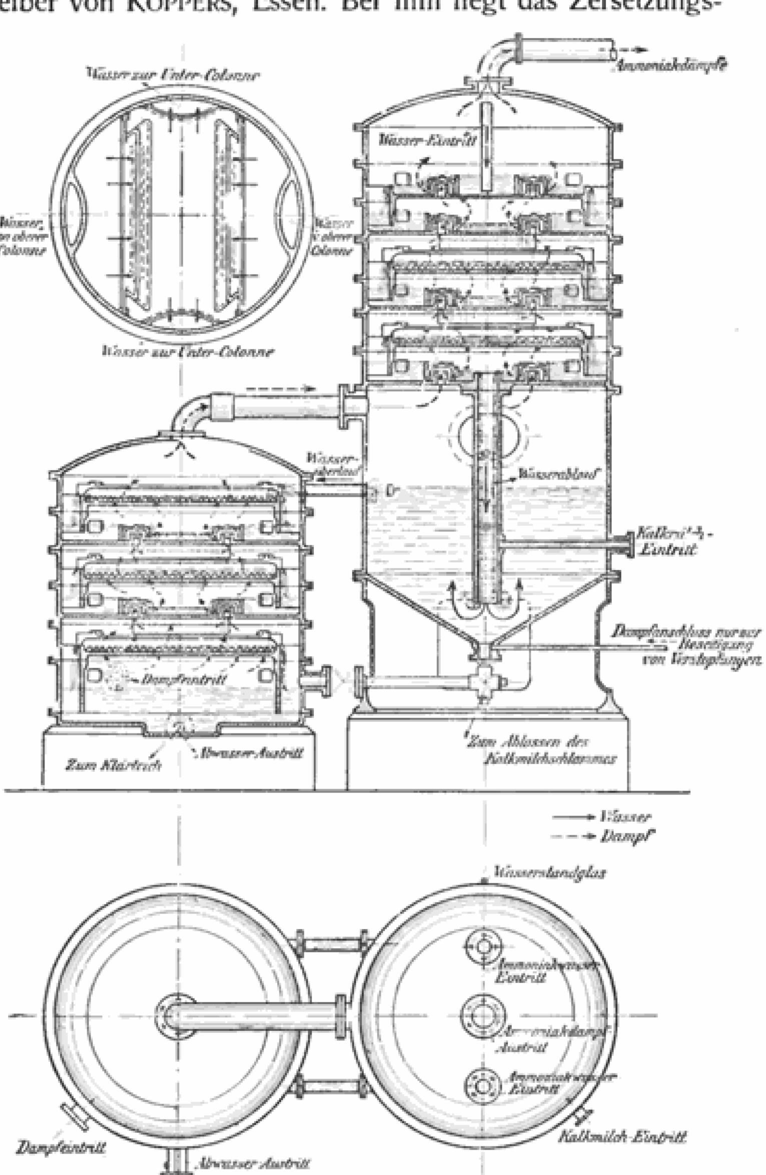


Abb. 124. Abtreiber von KOPPERS, Essen.

Die beschriebenen Abtreiber sind keineswegs die einzigen ihrer Art; doch sind sie kennzeichnende Beispiele und überdies weitverbreitet. Die Zahl der Bauarten ist im übrigen sehr groß, bezüglich der wichtigeren von ihnen sei auf folgende Patente verwiesen: *D. R. P.* 121 743, 124 978, 140 824, 150 227, 150 228, 151 980,

153 475, 165 309, 166 747, 169 444, 185 196, 188 814, 194 567, 200 592, 204 858, 205 773, 208 254, 217 680, 269 658, 272 985, 370 221, 426 863.

Der Rückflußkühler zum Anreichern des Destillats kann unter gewöhnlichen Umständen nicht so stark ausgenutzt werden, wie wünschenswert ist, da der hohe Kohlensäuregehalt der Dämpfe zur Bildung großer Mengen von Ammoniumcarbonaten und damit bei Wassermangel zum Verstopfen der Kühler führt. Aus diesem Grunde sucht man sich im sog. Kohlensäureausscheider der Kohlensäure und des Schwefelwasserstoffes zuvor zu entledigen, u. zw. durch vorgängiges Erhitzen des Gaswassers. Bei Temperaturen von mehr als 50^0 beginnen nämlich die Carbonate und Sulfide des Ammoniaks zu zerfallen, und dieser Zerfall ist bei 96^0 vollendet. HILLS hat hiervon bereits in den Siebzigerjahren des vorigen Jahrhunderts zur Reinigung des Gaswassers Gebrauch gemacht (*E. P.* 1369 [1868], 934 [1874]; *Journ. f. Gasbel.* **1875**, 98). Er wollte das gereinigte Gaswasser zum Reinigen des Gases benutzen, erzielte damit aber keinen dauernden Erfolg. SOLVAY (*Journ. f. Gasbel,* **1891**, 130; *D. R. P.* 49500) bediente sich dieses Verfahrens als erster zum Reinigen des Gaswassers für die Destillation. Es wird heute allgemein in der Weise ausgeführt, das man das Gaswasser eine besondere Kolonne üblicher Bauart durchfließen läßt und in ihre unterste Zelle so viel Dampf einleitet, daß unten etwa 93^0 herrschen, während das Wasser in der obersten Zelle fast kalt bleibt. Es gelingt dann, ohne nennenswerte Ammoniakverluste $^2/_3$ der Kohlensäure und $^1/_3$ des Schwefelwasserstoffes auszutreiben. Man ist imstande, aus einem so vorbereiteten Gaswasser mit Hilfe des beschriebenen Abtreibeapparats durch entsprechende Rückflußkühlung ein Gaswasser mit 20–25% NH_3 zu erzielen (s. PFEIFFER, *Journ. f. Gasbel.* **1898**, 69 ff.; BERTELSMANN, *Chem. Vorträge* **9**, 378 [1903]).

Der Verbrauch an Feuerung zum Abtreiben des Gaswassers richtet sich vorwiegend nach der Heizungsart und der Bauart des Abtreibers. Bei Kesselapparaten, die unter Vorwärmung des Gaswassers mit Frischdampf, mit Rückflußkühlung und mittelbarer sowie unmittelbarer Dampfbeheizung arbeiten, sind nach PFEIFFER (*Journ. f. Gasbel.* **1898**, 69 ff.) für 1 m^3 Gaswasser 570 *kg* Dampf erforderlich. Ältere Kolonnenapparate verbrauchen nach TIEFTRUNK (*Journ. f. Gasbel.* **1896**, 345) 350 *kg* Dampf, und bei den neueren Bauarten mit ausgiebiger Vorwärmung rechnet man 250–300 *kg* für 1 m^3 Gaswasser. An Kalk sind für die gleiche Menge etwa 8 *kg* erforderlich. Man pflegt den Kalk zu Breiform zu löschen, treibt ihn durch ein Sieb von 1 mm^2 Maschenweite und läßt ihn in Gruben absitzen. Der feste Teig wird mit Wasser zu einer Milch von 10^0 *Bé* angerührt und durch Kolbenpumpen mit Hand- oder Riemenantrieb in die Abtreiber gedrückt. Nach TERRES (*Journ. f. Gasbel.* **1917**, 399) werden von der bei der Destillation zugeführten Wärme rund 70% zum Anwärmen und Destillieren des Wassers gebraucht, während nur 4,88% zur Zersetzung des Ammoniumcarbonats und zum Austreiben von NH_3 und CO_2 dienen.

(Über die Zuführung der Kalkmilch s. KORDT, *Journ. f. Gasbel.* **1903**, 375; KORTEN, Glückauf **1912**, 1042, ferner die *D. R. P.* 164 723, 165 098, 226 109, 388 381).

Die Erzeugung von verdichtetem Gaswasser.

Sie stellt die einfachste Art der Gaswasserverarbeitung dar, insofern man das gegebenenfalls rückgekühlte Destillat nur durch Kühlung zu verflüssigen braucht. Kesselapparate liefern Destillate von höchstens 12% NH_3-Gehalt; bei Abtreibern kann man jedoch 18–25% NH_3 erreichen. Eine Anlage von JULIUS PINTSCH, Berlin, zur Darstellung eines Wassers mit etwa 18% NH_3 ist in Abb. 125 schematisch wiedergegeben.

Sie besteht in der Hauptsache aus dem Abtreiber *h d f* mit der Kalkmilchpumpe *k*, dem Zellenkühler *n* und dem Sammelkessel *p*. Das rohe Gaswasser durchfließt, vom Hochbehälter kommend, den Wassermesser *a*, das Schwimmkugelventil *b*, den Skalahahn *c* und einen Teil des Zellenkühlers *n*, in dem es die NH_3-Dämpfe kühlt und sich dabei vorwärmt. Dann tritt es oben in die Kolonne *h* ein, wird hier von flüchtigen Ammoniaksalzen befreit, mischt sich in *g* mit der von *k* kommenden

Kalkmilch und wird in der Kolonne *f* völlig ausgekocht, um dann aus dem Sammelgefäß *e* durch das Schwimmerventil *l* als Abwasser auszutreten.

Der durch das Ventil *m* geregelte Dampf tritt an 2 Stellen, nämlich bei *e* und *g*, in den Abtreiber ein und entweicht aus der obersten Zelle in den Kühler *n*. Hier wird er erst durch das vorzuwärmende Gaswasser, dann durch reines Wasser gekühlt und fließt als verdichtetes Gaswasser durch den sichtbaren Überlauf *o* in den Vorratsbehälter *p*. Aus diesem wird das Wasser durch Druckluft von der Pumpe *q* in Kesselwagen zum Versand abgedrückt. Eines Rückflußkühlers bedarf man bei Konzentrationen bis zu etwa 18% in dem verdichteten Gaswasser noch nicht.

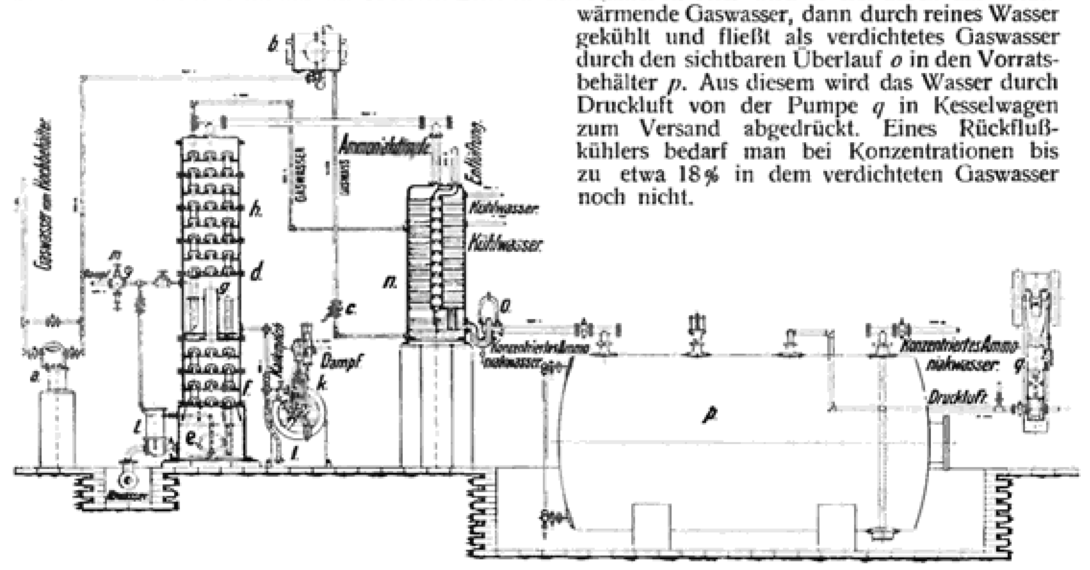


Abb. 125. Anlage zur Herstellung von 18%igem Ammoniakwasser von J. PINTSCH A. G., Berlin.

Zur Erzeugung stärkeren Gaswassers von 20–25% NH_3 muß man unbedingt die Kohlensäure aus dem Wasser oder den Dämpfen abscheiden, weil sonst der Schlußkühler durch Ammoniumcarbonate verstopft werden würde. Dadurch wird die Anlage etwas verwickelter (s. dazu *D. R. P.* 166 747, 297 311, 302 195, 313 918; SOLVAY, *Journ. f. Gasbel.* **1891**, 130; HILGENSTOCK, ebenda **1915**, 115; BARNICK, *Chem. Apparatur* **1917**, 161).

Entweder kann man Kohlensäure und Schwefelwasserstoff durch Abspaltung in der Wärme ausscheiden oder sie auch durch Waschen der heißen Ammoniakdämpfe mit Kalkmilch beseitigen. Einen K a l k m i l c h w a s c h e r der *Bamag*, Berlin, bringt Abb. 126. Sein zylindrisches, kegelförmig auslaufendes Gefäß enthält ein fast bis zum Boden reichendes mittleres Rohr, durch das die Ammoniakdämpfe eintreten, und ist mit Kegelflächen ausgestattet, die die Dämpfe zwingen, beim Aufstieg den (durch Pfeile bezeichneten) Zickzackweg zu machen, bevor sie zum Auslaß gelangen. Die Kalkmilch wird von unten mit der Pumpe eingedrückt und fließt oben zum Kalkmilchgefäß des Abtreibers ab (s. dazu *D. R. P.* 86 228 [1896] und 95421 [1894]).

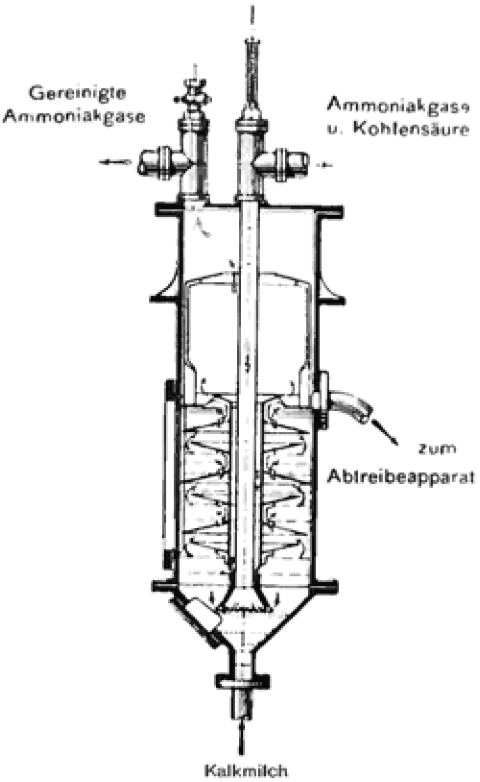


Abb. 126. Kalkmilchwascher der *Bamag*.

Das verdichtete Gaswasser ist eine wasserhelle bis gelbliche Flüssigkeit von starkem Geruch nach NH_3, Pyridin und Schwefelammonium. An der Luft und am Lichte dunkelt es wie gewöhnliches Gaswasser nach. Infolge des wechselnden Gehalts an CO_2 und H_2S kann

man das *spez. Gew.* des starken Gaswassers nicht zur NH_3-Bestimmung benutzen, sondern muß letztere durch Titration ausführen. Das verdichtete Gaswasser ist ein Halbfabrikat und wird an chemische und Düngerfabriken abgegeben, die es auf technische NH_3-Präparate verarbeiten.

Die Erzeugung von Salmiakgeist und verflüssigtem Ammoniak.

Da der Salmiakgeist eine Lösung reinen Ammoniakgases in destilliertem Wasser ist, so geht man bei seiner Darstellung ebenso wie bei der des verdichteten Gaswassers von den ammoniakhaltigen Dämpfen des Abtreibers aus, beseitigt aus ihnen sämtliche Verunreinigungen einschließlich des Wassers und absorbiert das übriggebliebene Ammoniakgas.

Eine Anlage von JULIUS PINTSCH zur ununterbrochenen Erzeugung von Salmiakgeist ist in Abb. 127 schematisch dargestellt.

Das Gaswasser fließt vom Hochbehälter auf dem Wege *a b c* zum CO_2-Ausscheider *r s* und wird hier durch Frischdampf von CO_2 und H_2S befreit; dann tritt es abwechselnd in den einen und andern Kessel *f* ein, wird hier mit abgemessenen Mengen Kalkmilch durch Rührwerke gemischt und gelangt dann durch Pumpen auf den einteiligen Abtreiber *d*. Das abgetriebene Wasser sammelt sich in *e* und geht durch *l* zum Abfluß. Der Ammoniakdampf tritt in den auf dem Abtreiber stehenden Rückflußkühler ein, wird dann im Wascher *h i* mit Natronlauge gewaschen, nochmals im Schlangenkühler *k* gut gekühlt, geht darauf durch die Holzkohlenfilter *o* und kommt nun in *p* zur Absorption.

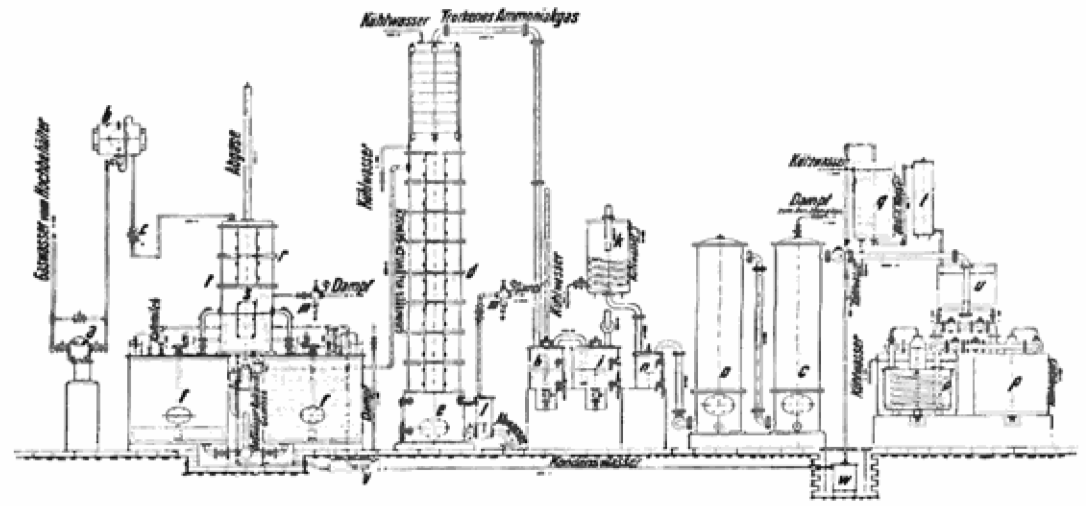


Abb. 127. Anlage zur ununterbrochenen Herstellung von Salmiakgeist von J. PINTSCH A. G., Berlin.

Manche Firmen bauen vor den Natronwascher noch einen Paraffinölwascher ein (KARL FRANKE, Bremen), um teerige und empyreumatische Stoffe schon vor dem Holzkohlenfilter möglichst zu entfernen.

Man verbraucht für 1 m^3 Gaswasser und je 0,1% fixes Ammoniak je 1,9 bis 2,0 *kg* ungelöschten Kalk mit 90% CaO, für je 1% H_2S 5,5–6,4 *kg*, für je 1% CO_2 3,6–4,3 *kg* Kalk. Ferner erfordert 1 m^3 Rohwasser 0,5 *kg* Paraffinöl, 0,5 *kg* technisches Ätznatron und 2 *kg* frisch geglühter Holzkohle. An Dampf wird nicht mehr gebraucht als bei der Erzeugung von verdichtetem Gaswasser, wenn man von der Menge, die für die Herstellung des destillierten H_2O nötig ist, absieht (s. auch HILGENSTOCK, *Journ. f. Gasbel.* **1915**, 709).

Hat man eiserne Gefäße zur Absorption des Ammoniaks benutzt, so erhält man technisch reinen Salmiakgeist, der am Licht gelblich wird. Für die Herstellung des chemisch reinen muß man kupferne, innen verzinnte Gefäße oder noch besser Tongefäße zur Absorption benutzen. Auch das destillierte Wasser ist dann in Ton- oder Glasgefäßen zu sammeln und aufzubewahren.

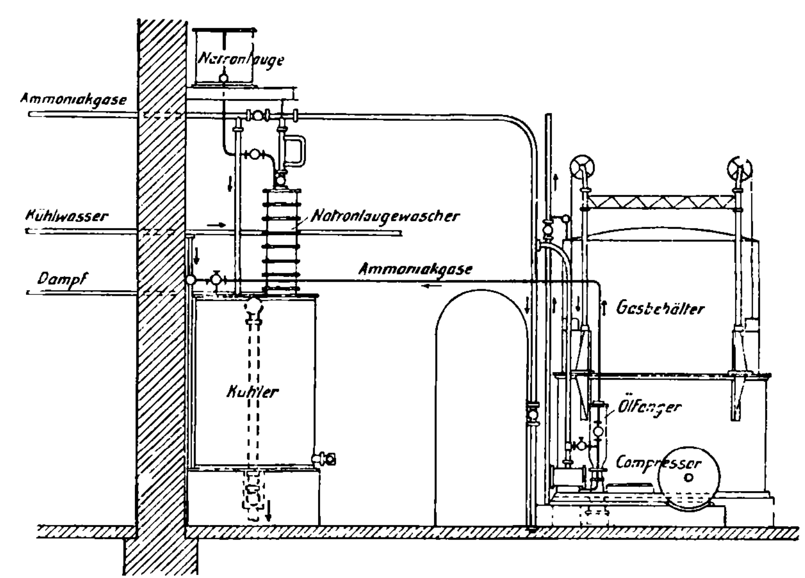
Der chemisch reine Salmiakgeist kommt in zwei Handelsmarken vor. Die eine enthält bei einer *D* von 0,91 25% NH_3, die andere, der Eissalmiak, wiegt 0,882

und weist 35% NH_3 auf. Beide Sorten werden in Korbflaschen oder beiderseits verbleiten oder verzinnten Eisenfässern aufbewahrt. Die Gefäße dürfen des etwa entwickelten Ammoniakgases wegen nie ganz gefüllt werden; man muß sie kühl lagern und vor der Sonnenbestrahlung schützen. Der Salmiakgeist soll frei von CO_2, H_2S und Empyreuma sein und darf sich bei längerem Stehen im Sonnenlicht nicht färben.

Technischer Salmiakgeist kommt in den gleichen Marken wie der vorgenannte in den Handel. Er darf kein Chlor enthalten und muß wasserhell sein. Spuren von Verunreinigungen, wie Eisen, Empyreuma u. s. w. sind zulässig.

Man verwendet den Salmiakgeist in der Pharmazie, chemischen Industrie, besonders der Farbenfabrikation, in der Textilindustrie, Tuchfabrikation, Bleicherei, Färberei u. s. w. Eissalmiak wird vornehmlich zur Erzeugung verflüssigten Ammoniaks für die Kälteindustrie benutzt.

Für die Herstellung reinen, verflüssigten Ammoniaks aus Gaswasser bedient man sich derselben Anlage wie zu der reinen Salmiakgeistes, muß sie jedoch durch Sammelbehälter und durch die Verdichtungsanlage ergänzen. Hinter die Holzkohlenfilter schaltet man oft noch einen Natronlaugenwascher oder einen mit ungelöschtem Kalk gefüllten Trockenreiniger und läßt aus diesem das gereinigte und getrocknete Ammoniak in einen Gasbehälter von 10—15 m^3 Inhalt eintreten. Als Sperrflüssigkeit benutzt man bei diesem Behälter Mineralöl, am besten ein schweres Paraffinöl. Eine Anlage zur Erzeugung flüssigen Ammoniaks, wie sie die Firma KARL FRANKE, Bremen, ausführt, ist in Abb. 128 im Aufriß und Grundriß wiedergegeben. Sie schließt sich unmittelbar an die Salmiak-



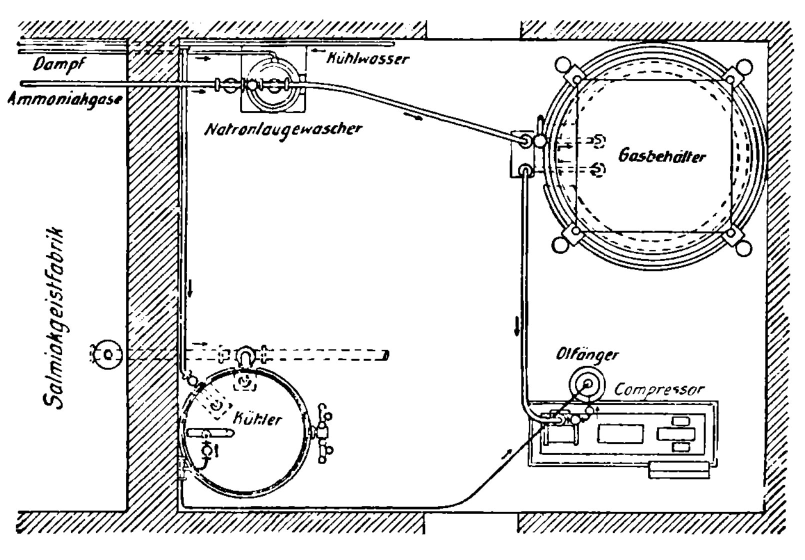


Abb. 128. Anlage zur Herstellung von flüssigem Ammoniak von K. FRANKE, Bremen.

geistfabrik an, da sie von dieser das gereinigte Ammoniak bekommt. Diese Anordnung ist in der Praxis gebräuchlich, damit man je nach der Marktlage jederzeit das eine oder andere der beiden Erzeugnisse herstellen kann. Das von der Salmiakgeistfabrik kommende Ammoniak gelangt zunächst in den Natronlaugenwascher und wird dann im Gasbehälter gesammelt. Die Verdichtungspumpe saugt unmittelbar aus letzterem und drückt das verdichtete Gas in einen Wasserkühler, aus dem es unmittelbar in die bekannten Stahlflaschen abgefüllt wird. In manchen Fabriken läßt man das Ammoniak noch ein oder mehrere Male sich ausdehnen, wobei ein flüssiger Rückstand, Wasser, Alkohol, Pyridin, Benzol und andere organische Stoffe enthaltend, zurückbleibt. Es ist nicht allgemein gebräuchlich, Gasbehälter als Sammler anzuwenden; für kleinere Anlagen benutzt JULIUS PINTSCH z. B. ein oder mehrere geschlossene Vorratsgefäße, die dem Verdichter vorgelagert werden. Über die zum Verdichten dienenden Pumpen vgl. Gase, verflüssigte. *D. R. P.* über Verflüssigung von NH_3: 305 916, 326 929, 330 193.

Das verdichtete Ammoniak ist wasserhell, leicht beweglich, von hohem Lichtbrechungsvermögen, D^0 0,6382, Kp_{760} $-33{,}4^0$, E_p $-77{,}9^0$. Dampfspannung nach CRAGOE, MEYERS und TAYLOR (*Journ. Amer. chem. Soc.* **1920**, 206):

bei $-33{,}4^0 = 1$ *Atm.* bei $\pm 0^0 = 4{,}2380$ *Atm.* bei $+20^0 = 8{,}4585$ *Atm.*
„ $-10^0 = 3{,}5020$ „ „ $+10^0 = 6{,}0685$ „

Die kritische Temperatur beträgt 132,9°; der kritische Druck 112,3 *Atm.*

Nach LANGE (*Chemische Ind.* 1898, 191) ist

	bei 13–16,2°	36,3–37,3°	65–66°
Drucksteigerung für 1°	17,5 *Atm.*	16,0 *Atm.*	12,5 *Atm.*
Zusammendrückbarkeitskoeffizient . .	0,000128	0,000178	0,000304

Handelsammoniak enthielt nach v. STROMBECK (Proc. Franklin Inst. **21**, VI, 92; *Wagner J.* **1892**, 324) 96,984–99,792% NH_3; der Rest bestand aus Wasser, Ammoniumcarbonat, Schmieröl, Alkohol, Aceton, Sand und Fe_2O_3; (s. dazu LANGE und HERTZ, *Ztschr. angew. Chem.* **1897**, 224; URBAN, *Wagner J.* **1897**, 443; ELLNAU und ENNIS, Journ. Franklin. Inst. **145**, 189, 280; LANGE und HEFFTER, *Chemische Ind.* **1898**, 2; BUNTE und EITNER, *Journ. f. Gasbel.* **1897**, 174). Jetzt dürfte die Hauptmenge des flüssigen Ammoniaks auf synthetischem Weg erzeugt werden und erheblich reiner sein.

Man benutzt das flüssige Ammoniak vornehmlich in der Kälteindustrie, an Stelle von Salmiakgeist in der Farbenindustrie und auch als Lösungsmittel für manche Stoffe (J. BRONN, Verflüssigtes Ammoniak als Lösungsmittel. Springer, Berlin 1905). Ferner dient es zur Herstellung von Natriumamid für die Indigo- und Natriumcyanidfabrikation zum Härten von Stahllegierungen (FR. KRUPP A. G., *D. R. P.* 386 510) und in großem Maße zur Gewinnung von Salpetersäure.

Die Abfallstoffe der Gaswasserverarbeitung.

Bei der Gaswasserverarbeitung entstehen mehrere Abfallstoffe, die wegen ihres unangenehmen Geruches und ihrer Giftigkeit gefahrlos beseitigt werden müssen. Der bezüglich der Menge größte Anteil von ihnen entfällt auf den Ablauf der Destillierkolonnen, das Abwasser, eine trübe, gelbliche Flüssigkeit von eigenartigem Geruch nach Phenol und Schwefelverbindungen, die an der Luft stark nachdunkelt. Man klärt es zunächst vom Kalkschlamm, indem man es durch mehrere große Behälter, wie sie zur Klärung von Sielwässern gebräuchlich sind, fließen läßt. Es enthält dann noch Kalkschlammreste, $Ca(CNS)_2$, CaS, $Ca(OH)_2$, $CaSO_4$, CaS_2O_3, Phenol und einige andere organische Stoffe. Es ist ein ausgesprochenes Fischgift und darf daher nur in große Sielanlagen oder große, schnellaufende Flüsse ohne weiteres abgelassen werden. In allen andern Fällen muß man es erst kühlen und darauf mit Frischwasser auf das 15fache verdünnen. Der in den Klärbehältern abgesetzte Kalkschlamm besteht aus $CaCO_3$ und CaS nebst $Ca(CNS)_2$ und Phenolcalcium. Er riecht wie das Abwasser. Da er sich an der Luft unter Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzt, muß man ihn vergraben. Die beim Vorwärmen des Gaswassers

und bei der Sulfatfabrikation entstehenden Abgase enthalten neben viel Wasserdampf vornehmlich CO_2, H_2S und HCN und sind ebenfalls giftig. Sie werden in gußeisernen Leitungen abgeführt, zur Abscheidung des Wassers gekühlt, dann in Kasten, die mit Gasreinigungsmasse beschickt sind, von H_2S befreit und endlich in eine Feuerung geleitet. In England verbrennt man sie nach dem Verfahren von CLAUS bei beschränkter Luftzufuhr über Kontaktmasse zu Wasser und Schwefel.

VAN EYNDHOVEN (*D. R. P.* 170554) will die Abgase vor der Verbrennung im CLAUS-Ofen mit Eisenvitriollösung waschen, um aus ihnen Blausäure zu gewinnen.

Man kann die Abgase auch bis zu SO_2 verbrennen und dies, sofern es sich lohnt, zur Fabrikation von Schwefelsäure ausnutzen oder durch Einleiten in einen mit Wasser berieselten Kalksteinskrubber zur Herstellung von Calciumbisulfit verwenden.

Die beim Kühlen der Abgase abgeschiedene Flüssigkeit ist infolge ihres hohen Gehalts an Schwefelwasserstoff und Blausäure sehr giftig. Sie wird zweckmäßig dem rohen Gaswasser zugesetzt, da ihre Menge nur gering ist.

Statistik und Literatur, s. Ammoniumverbindungen Bd. **I**, 454.

Bertelsmann u. Schuster.

II. Ammoniak, synthetisches.

A. Geschichtlicher Überblick.

Von den verschiedenen Verfahren zur Bindung des Luftstickstoffes, welche technisch angewendet worden sind (s. Stickstoffbindung unter Stickstoff), hat die Ammoniaksynthese aus den Elementen bei weitem die größte Bedeutung erlangt. Es rechtfertigt sich daher ein kurzer Rückblick auf ihre historische Entwicklung.

1. Die Epoche vor 1900.

a) Erste Versuche. Die Versuche, Ammoniak synthetisch aus Stickstoff und Wasserstoff zu erzeugen, gehen bis in die Zeit zurück, wo BERTHOLLET (d. Ä.) zuerst die Zusammensetzung des Ammoniaks in qualitativer und annähernd auch in quantitativer Beziehung richtig erkannt hat (1784). Schon aus dem Jahre 1795 ist uns ein Versuch des herzoglich braunschweigisch-lüneburgischen Bergrats und Chemieprofessors GEORG FRIEDRICH HILDEBRANDT bekannt geworden, durch den die Richtigkeit der analytisch festgestellten Zusammensetzung des Ammoniaks durch die Synthese geprüft werden sollte, in analoger Weise wie dies beim Wasser durch die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff möglich gewesen war. HILDEBRANDT ließ Stickstoff, den er auf 2, und Wasserstoff, den er auf 3 verschiedenen Wegen dargestellt hatte, nach sorgfältiger Reinigung tagelang in Flaschen über Wasser bei Temperaturen zwischen 0 und 20° aufeinander einwirken, mußte aber feststellen, daß sich hierbei kein Ammoniak gebildet hatte (KRELLS Annalen **1795**, I, 303–309).

Den ersten Versuch, die Vereinigung des Stickstoffs mit dem Wasserstoff durch Kompression des Gasgemisches zu erzwingen, scheinen BIOT und DELAROCHE gemacht zu haben. Bei der experimentellen Prüfung der Frage, ob sich bei den in großen Meerestiefen lebenden Fischen die Bestandteile der in der Schwimmblase enthaltenen Luft infolge des hohen Druckes etwa vereinigten, senkten sie Glasgefäße, in denen über Quecksilber Sauerstoff-Stickstoff-, Sauerstoff-Wasserstoff- und Stickstoff-Wasserstoff-Gemische „in dem Verhältnis, welches Ammonium gibt", eingeschlossen waren, in Meerestiefen bis zu 540 *m* (= 50 *Atm.*). Das Ergebnis war in allen Fällen negativ (SCHWEIGGERS Journal für Chemie und Physik **1**, 86 und 164 [1811]).

Eine Ammoniakbildung durch Katalyse beschreibt als erster der Jenaer Chemieprofessor DÖBEREINER, der überhaupt als einer der ersten hervorragenden Forscher auf dem Gebiet der Katalyse anzusehen ist[1]. Bei Schilderung seiner zahl-

[1] Die katalytische Zersetzung von Ammoniak an erhitztem Eisen ist zum ersten Male von THÉNARD (S. 368) in lehrreichen Versuchen beobachtet worden; s. auch DESPRETZ, *Poggendorf Ann.* **15**, 572 [1829], mit der Beobachtung der Nitridbildung hierbei.

reichen Versuche über die Zündung und Verbrennung von Gasen, insbesondere Knallgas, mittels Platin gibt er an, daß Platinsuboxyd (nach DAVY dargestellt), mit Wasserstoff imprägniert, begierig die Luft ihres Sauerstoffs beraubt; „genügt der Sauerstoff nicht zur Absättigung des ganzen Wasserstoffs, so verbindet sich der Überschuß des letzteren mit dem Stickstoff zu Ammoniak" (*Ann. Chim. Phys.* [2] **24**, 91, 880 [1823]). Die Quelle dieses Irrtums ist nicht aufzufinden. Im Gegensatz zu dieser Bemerkung von DÖBEREINER findet sich in der 1825 von WÖHLER herausgegebenen deutschen Übersetzung des „Lehrbuchs der Chemie" von BERZELIUS der Satz: „Der Stickstoff verbindet sich mit Wasserstoff in mehreren Verhältnissen, aber die Verbindungen können nicht unmittelbar bewirkt werden. Die bekannteste ist das Ammoniak". Zu dem gleichen Ergebnis gelangte 1839 KUHLMANN bei dem Versuch, freien Stickstoff mit Wasserstoff an Platinschwamm oder Platinschwarz zu verbinden. Darüber hinaus machte er aber die für die weitere Entwicklung der Ammoniaksynthese sehr wichtig gewordene Feststellung, daß Salpetersäure am Platin durch Wasserstoff zu Ammoniak reduziert wird[1], und deutete diesen Vorgang dahin, daß sich zwar nicht freier, wohl aber nascierender Stickstoff mit freiem Wasserstoff zu Ammoniak vereinigen kann. In der Folgezeit hat man hieraus geschlossen, daß sich umgekehrt auch freier Stickstoff mit nascierendem Wasserstoff verbinden müßte, vorausgesetzt, daß zur Verbindung günstige Umstände herrschen. Dieser uns heute im Lichte der chemischen Reaktionskinetik sehr kühn erscheinende Schluß hat die Forschung der nächsten Jahrzehnte — nicht zu ihrem Vorteil — entscheidend beeinflußt. Die Lösung des Problems der Ammoniaksynthese aus den Elementen wurde vornehmlich in der Richtung gesucht, daß man die Umstände ausfindig machen wollte, unter denen der Wasserstoff nascieren müsse, damit er sich mit freiem Stickstoff vereinigt. KUHLMANN selbst hatte bei einem diesbezüglichen Versuch (Überleiten von Stickstoff und Wasserdampf über rotglühendes pyrophores Eisen) Mißerfolg gehabt. Seltener begegnen wir Versuchen, Stickstoff mit freiem Wasserstoff zu vereinigen.

b) Die „Status-nascens"-Hypothese. Der Status nascens des Wasserstoffs hat sich als Arbeitshypothese während der ganzen zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts erhalten und tritt uns sogar nach 1900 noch hin und wieder entgegen. Das zähe Festhalten der Chemiker an diesem Gedanken trotz fortgesetzter Mißerfolge erklärt sich teilweise daraus, daß infolge nicht einwandfreier Versuchsbedingungen gelegentlich anscheinend eine Ammoniakbildung erzielt wurde. So berichtet MULDER (1850), daß man Ammoniak aus Luft und Schwefelwasserstoff (der den nascierenden Wasserstoff liefern soll) erhalten kann, wenn man das Gasgemisch über mit verdünnter Salzsäure befeuchtete poröse Körper wie Bimsstein oder Holzkohle leitet. Ebenso soll Ammoniak entstehen, wenn man „in ein Glasgefäß, das mit Luft angefüllt ist, etwas Eisenfeile und Wasser" gibt (*Journ. prakt. Chem.* **50**, 431 [1850]). FLEITMANN konnte das Ergebnis des Schwefelwasserstoffversuchs von MULDER nicht bestätigen (*A.* **76**, 127 [1850]). Durch Überleiten von Stickstoff und Wasserdampf über glühende Kohlen wollen unter anderen ERDMANN und MARCHAND (*Wagner J.* **1856**, 83) und ROGER und JAQUEMIN (1859) Ammoniak darstellen; aus Stickstoff, Wasserdampf und Kohlenoxyd über glühendem Kalk glaubt FLECK (1862) Ammoniak erhalten zu haben. WEINMANN hat FLECKS Versuch 13 Jahre später wiederholt, aber kein Ammoniak bekommen (*B.* **8**, 976 [1875]).

Der Irrtum, dem die Chemiker zum Opfer gefallen sind, welche eine Ammoniakbildung aus Stickstoff, Wasserdampf und Kohle bzw. Eisen festgestellt zu haben glauben[2], ist uns heute ohne weiteres erklärlich: man übersah, daß die Stoffe, welche man zur Erzeugung des nascierenden Wasserstoffs verwendete, nämlich Kohle und

---

[1] Zum ersten Male ist diese Reaktion von DULONG und THÉNARD (1823) beobachtet worden.

[2] Es sei statt vieler nur das *E. P.* 1097 [1856] (FIRMIN) genannt, das wohl das erste auf die Ammoniaksynthese bezügliche Patent ist.

Eisen, im allgemeinen Stickstoff in gebundener Form enthalten, der bei der Behandlung mit Wasserdampf teilweise Ammoniak liefert. Da es keine Schwierigkeiten machte, selbst sehr kleine Mengen Ammoniak analytisch festzustellen, wurde Ammoniak auch dann noch gefunden, wenn der Stickstoffgehalt des verwendeten Eisens bzw. der Kohle sehr gering war.

Die Ergebnisse, welche bei der Anwendung von nascierendem Wasserstoff zur Ammoniakherstellung erhalten wurden, konnten auch dadurch nicht verbessert werden, daß man durch Zuführung von Säuren zu dem Stickstoff-Wasserdampf-Gemisch, besonders von Salzsäure, eine Zersetzung von entstandenem Ammoniak in der Reaktionszone durch Salzbildung zu verhindern suchte (SOLVAY, *F. P.* 107454 [1875]; RICKMANN und THOMPSON, *D. R. P.* 10889 [1880]; GLOVER, *E. P.* 1890 [1880]).

Alle auf dem Status nascens des Wasserstoffs aufgebauten, anscheinend erfolgreichen Versuche in Abwesenheit und in Gegenwart von Säuredämpfen sind durch die sehr sorgfältigen Untersuchungen von MOND (*Journ. Soc. chem. Ind.* 8, 505 [1889], Vortrag bei der 8. Jahresversammlung der Soc. chem. Ind., Referat *Ztschr. angew. Chem.* **1889**, 513) kritisch abgetan, obgleich, wie erwähnt, auch heute noch mancher von der Aussichtslosigkeit dieses Weges nicht überzeugt ist.

c) Katalytische Versuche. Neben den zahlreichen Versuchen zur Synthese von Ammoniak dieser Art begegnen wir im letzten Viertel des vorigen Jahrhunderts auch Versuchen und Patenten, bei denen die Katalyse voraussetzungslos angewendet wird, um die Vereinigung von molekularem Stickstoff und molekularem Wasserstoff zu Ammoniak zu bewirken. In dieser Beziehung ist an erster Stelle das *E. P.* 4308 [1874] von MAXWELL-LYTE zu nennen, in dem eine bunte Reihe von (tauglichen und untauglichen) Katalysatoren aufgezählt ist.

Eine rein katalytische Ammoniakbildung ist ferner z. B. in den Patenten von SWINDELLS und LANCASTER, *E. P.* 2563 [1876] und 3148 [1876], und in den s. Z. viel besprochenen Arbeiten von JOHNSON (*Journ. chem. Soc. London* **39**, I, 128, 130 [1881]; *Chem. News* **43**, 42, 288 [1881]) beschrieben worden. Die von JOHNSON mit Platinschwamm erhaltenen Ergebnisse wurden von MOND lebhaft bestritten und von WRIGHT (*Journ. chem. Soc. London* **39**, 357 [1881]), BAKER (*Chem. News* **48**, 187 [1883]) und RAMSAY und WILLIAMS (*Chem. News* **54**, 9 [1886]) auf die Anwesenheit gebundenen Stickstoffs im verwendeten Gas zurückgeführt.

Wie bei den auf dem Status nascens aufgebauten Versuchen hat man auch bei der reinen Katalyse die Ammoniakausbeute dadurch zu verbessern gesucht, daß das Ammoniak durch Zufügung von Stoffen, mit denen es sich verbinden kann, vor nachträglicher Zersetzung durch die Hitze bewahrt wird. Durch Beimischung von Kohlensäure oder Kohlenoxyd und Wasserdampf zum Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch will LAMBILLY (*D. R. P.* 74275 [1893]) das Ammoniak sogleich in Carbonat bzw. Formiat überführen (vgl. ferner SAINTE CLAIRE DEVILLE und TROOST, *Compt. rend. Acad. Sciences* **53**, 891; *A.* **127**, 274 [1863]; K. THAN, *A.* **131**, 129 [1864]).

d) Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff durch mechanische Hilfsmittel. Ohne das Hilfsmittel der Katalyse glaubten H. BOWER, Pennsylvania, und J. G. L. BORMANN in Berlin Ammoniak herstellen zu können. Ersterer ist der Ansicht, daß Stickstoff und Wasserstoff, wenn man sie aus Düsen gegeneinander strömen läßt, durch die Reibung desintegriert oder aufgesplittert und so in einen dem „Status nascens" ähnlichen Zustand versetzt werden, in welchem sie sich zu Ammoniak vereinigen (*A. P.* 410067; *E. P.* 13549 [1889]), eine Auffassung, die selbst für die damalige Zeit als naiv bezeichnet werden muß. BORMANN nimmt an, daß sich Stickstoff und Wasserstoff, wenn sie unter hohem Druck stehen, durch Initialzündung in gleicher Weise zu Ammoniak vereinigen wie ein Knallgasgemisch zu Wasser. Er will den Vorgang in einem passend gebauten Explosionsmotor vor sich gehen lassen, der neben Ammoniak auch noch Energie liefern sollte (*E. P.* 16621 [1900], jedoch nur in der provisional specification). Das gleiche Verfahren wird

1 Jahr später in dem auf den Namen M. KLOTZ, Paris, lautenden *F. P.* 313 950 [1901] empfohlen, das, wie sich gelegentlich eines Prioritätsstreites mit HABER (*Compt. rend. Acad. Sciences* **164**, 588 [1917]) herausstellte, HENRY LE CHATELIER zum Urheber hat. In dieser Patentschrift wird zunächst an Hand des von LE CHATELIER aufgestellten Prinzips des chemischen Gleichgewichts entwickelt, daß unter hohem Druck eine Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff zu Ammoniak möglich sein muß, und es wird angegeben, daß unter sehr hohen Drucken, z. B. 100 *Atm.*, schon ein elektrischer Funke genüge, um die Verbindung zu bewirken. Bei niedrigeren Drucken sollen gewisse Hilfskörper wie Platinschwamm oder fein verteiltes Eisen angewendet werden, die Vereinigung soll dann langsamer erfolgen. So sicher die theoretischen Grundlagen dieses Patentes sind, so unsicher sind die praktischen. Wie LE CHATELIER nämlich später mitteilte (s. o.), hat er bei der Ausführung des Versuchs im Augenblick der elektrischen Zündung tatsächlich eine äußerst heftige Explosion, die den Apparat zertrümmerte, beobachtet. Nachträglich stellte sich jedoch heraus, daß durch den zur Verdichtung des Stickstoff-Wasserstoff-Gemisches dienenden Kompressor Luft angesaugt worden war und die beobachtete Explosion in Wirklichkeit nichts anderes als eine Knallgasexplosion war. Von weiteren Versuchen in dieser Richtung hat LE CHATELIER Abstand genommen.

e) Ammoniaksynthese auf indirektem Wege. Die zahlreichen Fehlschläge, die man bei dem Versuch, den Wasserstoff unmittelbar mit dem Stickstoff zu Ammoniak zu vereinigen, erlebt hatte, legten es nahe, das ersehnte Ziel auf einem indirekten Wege zu erstreben, indem man nämlich den Stickstoff zunächst mit Stoffen, die sich mit ihm verbinden, zusammenbrachte und die entstandenen Produkte dann durch Behandlung mit Wasserdampf oder Wasserstoff unter Ammoniakbildung zerlegte. Es würde zu weit führen, wollten wir hier auf die unter diesem Gesichtspunkt — teilweise bekanntlich mit gutem Erfolg — unternommenen Schritte, das Ammoniak über Natrium- oder Bariumcyanid, Calciumcyanamid, s. d. (Kalkstickstoff), oder die Nitride des Titans, Siliciums und Aluminiums, s. Bd. **I**, 277, herzustellen, näher eingehen. Statt dessen sei auf eine besondere Arbeitsrichtung hingewiesen, die dahin zielte, die Bildungs- und Zersetzungsreaktion von Cyaniden oder Nitriden möglichst gleichzeitig durchzuführen, um auf diese Weise gewissermaßen doch eine Ammoniakbildung durch Katalyse zu erreichen. Typische Beispiele für Bestrebungen dieser Art sind der Vorschlag von CLARKE und SMITH (*E. P.* 4650 [1878]), Briketts aus basischem Material, insbesondere Bariumcarbonat, mit Kohle oder Koks und einem Bindemittel (Pech) in einer Art Hochofen mit hoch vorgewärmter Luft und überhitztem Wasserdampf zu behandeln, wobei unter intermediärer Bildung von Bariumcyanid Ammoniak entweichen soll, solange Kohle im Ofen vorhanden ist; in ähnlicher Weise mit „barytischem Koks" jedoch sauerstofffreiem Stickstoff und Wasserdampf wird bei dem Verfahren von L. QU. und A. BRIN (*E. P.* 5802 [1883]) gearbeitet; vgl. ferner FOGARTY (*A. P.* 288 323 [1882], 371 186 und 371 187 [1886]). Die Nitridbildung suchte zuerst TELLIER für die Ammoniaksynthese nutzbar zu machen (*E. P.* 1833 [1865], 368 [1869], 5478 [1880]; *D. R. P.* 17 070 [1881]; *F. P.* 138 472 [1880]). Schwammförmiges Eisen soll durch Überleiten von Stickstoff bei Rotglut in Nitrid übergeführt und dieses durch Wasserstoff unter Rückbildung von Eisen und Bildung von Ammoniak zerlegt werden. An Stelle von Eisen allein wird in dem Patent von 1880 Eisen in Verbindung mit Titan („titanisierter Eisenschwamm") oder mit andern Metallen empfohlen. Das letztere Patent ist noch insofern bemerkenswert, als es Veranlassung gab zur Gründung der ersten Gesellschaft, welche sich die Bindung des Luftstickstoffs über Ammoniak zur Aufgabe machte, „LA SOCIÉTÉ DE L'AZOTE". Die verschiedenen Nitride, welche Titan bildet, wollte TESSIÉ DU MOTAY in der Weise benutzen, daß ein höheres Nitrid mit Wasserstoff. Ammoniak liefern und das dabei entstandene niedere Nitrid durch Erhitzen im Stickstoffstrom in das höhere Nitrid zurückverwandelt werden soll (*F. P.* 92346 [1871]; *E. P.* 2231 [1871]; *A. P.* 150 007

[1873]; vgl. auch *B.* 5, 395, 742 [1872]). MOND wies nach, daß dieser Weg nicht gangbar ist, da wohl das höhere Nitrid mit Wasserstoff Ammoniak gibt, das niedere aber mit Stickstoff nicht in das höhere zurückverwandelt werden kann (*Journ. Soc. chem. Ind.* **1889**, 505; *Ztschr. angew. Chem.* **1889**, 515). Die Verwendung von Titan in Verbindung mit Platin, u. zw. unter gleichzeitiger Einwirkung von Stickstoff und Wasserstoff, ist im *Ö. P.* von 1895 von HLAVATI und im *F. P.* 255 183 [1896] der SOCIÉTÉ CHRISTIANIA MINEKOMPANI beschrieben, Patente, deren unklare und phantastische Angaben jedoch ohne weiteres erkennen lassen, daß ihnen keinerlei kritisch ausgeführte Versuche zugrunde liegen. Das Ergebnis aller Bestrebungen, auf diesem indirekten Wege zum Ammoniak zu gelangen, war also ebenso negativ wie das der einfachen katalytisch-synthetischen Versuche.

f) Zuhilfenahme der Elektrizität. Neben den eigentlichen chemischen Verfahren der Ammoniaksynthese sind noch kurz die Versuche zu schildern, die Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff mit Hilfe der Elektrizität zu bewerkstelligen. Wir wissen nicht, wer zuerst die Synthese von Ammoniak durch den elektrischen Funken beobachtet hat; doch wird schon 1844/45 davon berichtet. Neben BUFF und HOFMANN (*A.* **113**, 129 [1860]) hat sich vor allem ST. CLAIRE DEVILLE (*Compt. rend. Acad. Sciences* **60**, 324 [1865]; *A.* **135**, 94 [1865]) eingehend mit der Ammoniakbildung durch den elektrischen Funken beschäftigt und sie zu der thermischen Bildung in dem von ihm ausgebildeten „heiß-kalten Rohr" in Parallele gesetzt. Die Entstehung von Ammoniak unter dem Einfluß stiller elektrischer Entladung beschreibt im Anschluß an Versuche über Ozonbildung zuerst CHABRIER (*Compt. rend. Acad. Sciences* **75**, 484 [1872]); s. auch DONKIN (*Proceed. Roy. Soc. London* **21**, 281 [1873]). Genauere vergleichende Versuche über die Ammoniakbildung durch Funkenentladung und durch stille Entladung hat erst BERTHELOT (*Compt. rend. Acad. Sciences* **82**, 1361 [1876]; *Bull. Soc. chim. France* [2], **26**, 101 [1876]) angestellt. Er gelangte zu folgenden Ergebnissen: Die Bildung von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff durch den elektrischen Funken ist so gering, daß sie sich im Eudiometerrohr nicht durch Volumenabnahme feststellen läßt, wohl aber durch die mit einem Tropfen Salzsäure auftretende Nebelbildung. Die erreichbare Ammoniakkonzentration stimmt mindestens größenordnungsmäßig mit der Konzentration überein, welche sich bei der Zerlegung von Ammoniak durch den elektrischen Funken einstellt. Auch bei der stillen Entladung wird von der Bildungs- und von der Zersetzungsseite her derselbe Endzustand erreicht; die Endkonzentration an Ammoniak liegt aber hier wesentlich höher als mit dem Funken. Bei Einwirkung der stillen Entladung auf Stickstoff-Wasserdampf-Gemische haben P. und A. THÉNARD (*Compt. rend. Acad. Sciences* **76**, 1508 [1873]), BERTHELOT (*Bull. Soc. chim. France* [2] **27**, 338 [1877]) und JOHNSON (*Chem. News* **48**, 253, 264 [1883]) Bildung von Ammoniumnitrit festgestellt. Ist auch die Ammoniakbildung mit Hilfe elektrischer Entladungen im Gegensatz zur katalytischen Bildung schon damals experimentell sichergestellt, so war die aufzuwendende Energie doch so groß, daß an eine technische Auswertung nicht zu denken war. Die diesbezüglichen Patente (CHISHOLM und KENT, *E. P.* 2597 [1860]; MONCKTON, *E. P.* 264, [1862], 265 [1874]; JULIEN, *F. P.* 111 173 [1876]; W. MÜLLER und GEISENBERGER, *D. R. P.* 11489 [1879]; TH. GR. YOUNG, *F. P.* 1700 [1880]; MARIUS OTTO, *E. P.* 11010 [1897]) haben daher niemals praktische Bedeutung erlangt. Über hauptsächlich unter theoretischen Gesichtspunkten ausgeführte neuere Arbeiten in dieser Richtung vgl. Teil *C*, 383.

2. Erfolgreiche Entwicklung seit 1900.

a) Erfassung des Problems in theoretischer Hinsicht. Nach der großen Zahl vergeblicher Versuche zur Verwirklichung der Synthese des Ammoniaks aus den Elementen, die besonders in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts ausgeführt waren, mußte das Problem zu Beginn des neuen Jahrhunderts als nahezu aussichtslos

angesehen werden. Im gleichen Zeitraum sind aber die Keime für eine Weiterentwicklung auf ganz neuer Bahn gelegt worden. Die Thermodynamik und Kinetik der Gasreaktionen hatten seit 1867 durch GULDBERG, HORSTMANN, LE CHATELIER, VAN T'HOFF, OSTWALD u. a. kräftige Förderung erfahren. Das Gesetz der chemischen Massenwirkung war allmählich zu allgemeiner Anerkennung gelangt: mehr und mehr wurde man sich bewußt, daß die chemischen Vorgänge nicht nur in einer Richtung, sondern unter sonst gleichen Zustandsverhältnissen auch in der entgegengesetzten Richtung verlaufen können. Man erkannte, daß jedes chemische System einem Gleichgewichtszustand zustrebt, der aber keineswegs immer bei vollständigem Umsatz der Reaktionsteilnehmer, sondern häufig bei partiellem Umsatz zu suchen ist und dessen Lage sich im allgemeinen mit Druck und Temperatur verschiebt. Man beobachtete ferner, daß die Einstellung dieses Gleichgewichtszustandes sich mit sehr verschiedener Geschwindigkeit vollziehen kann, je nach den herrschenden Temperatur- und Druckverhältnissen und der Anwesenheit von Katalysatoren.

Im Lichte dieser neuen Erkenntnisse der theoretischen Chemie war für den Fall der Ammoniaksynthese zunächst die Frage zu entscheiden, ob das Gleichgewicht in dem System Stickstoff-Wasserstoff-Ammoniak bei den praktisch in Betracht kommenden Temperaturen so liegt, daß nachweisbare Mengen Ammoniak vorhanden sind, oder ob es so weit auf der Seite des Zerfalls in Stickstoff und Wasserstoff liegt, daß keine merklichen Mengen Ammoniak zu finden sind. Die Antwort auf diese Frage durch eine exakte quantitative Untersuchung des Ammoniakzerfalls bei verschiedenen Temperaturen und in Gegenwart verschiedenartiger Katalysatoren haben zuerst RAMSAY und YOUNG (1884) zu geben gesucht. Zwar ist die Zersetzung des Ammoniaks schon zu Anfang des 19. Jahrhunderts untersucht worden (BERTHOLLET d. J., *Ann. Chim.* **67**, 218 [1808]); und THÉNARD (*Ann. Chim.* **85**, 61 [1813]) hatte sogar schon sehr bemerkenswerte Beobachtungen über den katalytischen Einfluß verschiedener Metalle, insbesondere des Eisens, bei dieser Zersetzung beschrieben (vgl. auch SAVART, *Ann. Chim. Phys.* [2], **37**, 326 [1828], und DESPRETZ, *Poggendorf Ann.* **15**, 572 [1829]). Aber die für die Ammoniaksynthese wichtige Frage, ob die Ammoniakzersetzung vollständig verläuft, haben diese älteren Forscher nie berührt. RAMSAY und YOUNG gelangten zu dem Ergebnis, daß die Zersetzung niemals vollständig ist, wenn auch oft, z. B. bei 800°, nur verschwindend kleine Mengen Ammoniak bestehen bleiben; sie beobachteten ferner, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit an Asbestwolle, Glassplittern und verschiedenen Metallen verschieden, an Eisen z. B. 37mal so groß als an Kupfer ist. Die Annäherung an das Gleichgewicht von der anderen Seite, d. h. die Ammoniaksynthese aus den Elementen, gelang in einwandfreier Weise erst 20 Jahre später PERMAN und ATKINSON (*Proceed. Roy. Soc. London* **74**, 110 [1904]; **76**, 167 [1905]; *Chem. News* **90**, 13, 182 [1904]). Nach Wiederholung und Verfeinerung der Versuche von RAMSAY und YOUNG über die Ammoniakzersetzung stellten sie fest, daß sich beim Überleiten eines Gemisches von Stickstoff und Wasserstoff über Eisennägel in einem Glasrohr geringe Mengen Ammoniak bilden (nachgewiesen mit NESSLERs Reagens). Dabei hielten sie anfänglich einen Feuchtigkeitsgehalt des Gases für erforderlich; später konnten sie aber auch mit trockenem Gas Ammoniak finden. Neben Eisen wurden, wenngleich mit weniger gutem Erfolg, *Cu, Zn, Ni, Co, Pd, Al* und *Mg* als Katalysatoren verwendet. Mit der Zersetzung und Bildung des Ammoniaks aus den Elementen haben sich um die gleiche Zeit auch noch WHITE und MELVILLE (*Journ. Amer. chem. Soc.* **27**, 373 [1905]), E. BAUR (*B.* **34**, 2383 [1901]; *Ztschr. anorgan. Chem.* **29**, 305 [1901]; vgl. dagegen HABER, *Ztschr. angew. Chem.* **1914**, 473) beschäftigt; daneben begegnen uns bis in die neueste Zeit auch Rückfälle in die unfruchtbare Richtung des 19. Jahrhunderts mit ihren immer wiederkehrenden Fehlern („Status nascens“—Wirkung; Täuschung durch Ammoniak, das aus gebundenem Stickstoff des „Katalysators“ stammte u. s. w.). Auch W. OSTWALD hat sich um 1900, jedoch

praktisch ergebnislos, mit dem Problem der Ammoniakkatalyse beschäftigt (Lebenslinien, Bd. 2, S. 279ff.).

b) Arbeiten von HABER und NERNST (1904—1908). Durch die Arbeiten von RAMSAY und PERMAN war grundsätzlich klargestellt, daß es sich bei der Bildung und Zersetzung des Ammoniaks um Gleichgewichtsvorgänge handelt. Für die weitere Behandlung des Problems nach den Grundsätzen der modernen Forschung war zunächst von Wichtigkeit, die Lage des Gleichgewichts und ihre Änderung mit der Temperatur zahlenmäßig festzustellen. Diese Aufgabe schloß eine weitere in sich ein: die Auffindung hochwirksamer Kontaktmassen, welche die Einstellung des Gleichgewichts so weit beschleunigen, daß dieses in jedem Fall annähernd erreicht werden kann.

Das Verdienst, hier bahnbrechend vorgegangen zu sein, gebührt F. HABER und seinen Mitarbeitern. Angeregt durch eine Anfrage aus der österreichischen Industrie, untersuchte HABER das Ammoniakgleichgewicht bei 1000° und gewöhnlichem Druck (HABER und VAN OORDT, *Ztschr. anorgan. Chem.* **43**, 111 [1904] und **44**, 341 [1905]). Zu dem Zweck wurde trockenes Ammoniakgas langsam über auf 1000° erhitztes feinverteiltes Eisen geleitet und der nichtzersetzte Ammoniakrest aus dem Gasgemisch entfernt und bestimmt. Das von Ammoniak befreite Gas wurde sodann durch einen zweiten Ofen geleitet, der mit dem gleichen Kontakt gefüllt und auf gleicher Temperatur gehalten war, und die hierbei gebildete Ammoniakmenge ebenfalls bestimmt. Bei genügend langsamer Strömung erhielt HABER in beiden Fällen ein Gasgemisch, welches während einer längeren Versuchsdauer konstant 0,01 *Vol.-%* Ammoniak enthielt. Dieser Wert stellte demnach den Gleichgewichtswert unter diesen Bedingungen dar.

Durch diesen bedeutungsvollen Versuch war in verschiedener Beziehung Klarheit geschaffen. Zum ersten Male war es gelungen, mit einer gegebenen Menge eines Katalysators die mehrfache Gewichtsmenge Ammoniak zu erzeugen und damit die lediglich katalytische Wirkung des Metalls sicherzustellen. Ferner ließ sich nunmehr auf Grund der erhaltenen Versuchsdaten unter Zuhilfenahme bekannter physikalisch-chemischer Sätze wenigstens in erster Annäherung die Verschiebung des Gleichgewichtes mit der Temperatur berechnen.

Nach dem Massenwirkungsgesetz müssen, wenn in dem System $N_2 + 3\,H_2 \rightleftharpoons 2\,NH_3$ Gleichgewicht herrscht, die Partialdrucke von Stickstoff, Wasserstoff und Ammoniak (p_{N_2}, p_{H_2}, p_{NH_3}) die Bedingung erfüllen:

$$K = \frac{p_{N_2}^{1/2} \cdot p_{H_2}^{3/2}}{p_{NH_3}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

K ist die Gleichgewichtskonstante, die vom Gesamtdruck und vom Verhältnis der Partialdrucke unabhängig ist, mit der Temperatur dagegen ihren Wert ändert. Aus der Bestimmung des Gleichgewichts bei 1000° konnte HABER den Wert von K für diese Temperatur gemäß Gleichung (1) berechnen. Mit Hilfe der von VAN T'HOFF aufgestellten Reaktionsisochore

$$\frac{d \ln K}{d T} = \frac{Q}{R T^2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

konnte er weiter den Wert von K für jede beliebige Temperatur berechnen. In dieser Gleichung bedeutet Q die Wärmetönung der Reaktion, im vorliegenden Falle also die Bildungswärme des Ammoniaks, R die Gaskonstante, T die Temperatur in absoluter Zählung. Für die Berechnung ist zunächst der Differentialquotient $\frac{d \ln K}{d T}$ zu integrieren, wobei die Änderung, welche Q mit der Temperatur erfährt, zu berücksichtigen ist. Diese Änderung von Q, welche nach KIRCHHOFF aus der Änderung der spezifischen Wärme der Reaktionsteilnehmer (N_2, H_2, NH_3) zu berechnen ist, war nicht genau bekannt, da die spezifische Wärme des Ammoniaks unsicher war. Infolgedessen waren auch die von HABER berechneten Gleichgewichtswerte mit dieser Unsicherheit behaftet.

Dem stark exothermen Charakter der Bildungsreaktion des Ammoniaks entsprechend ($Q = 12$ *Cal.* bezogen auf 1 *Mol.* NH_3) ergab sich ein scharfes Absinken der Ammoniakkonzentration mit steigender Temperatur im Gleichgewicht. Während bei Atmosphärendruck ein stöchiometrisches Gemisch bei 327° nach HABERS Rechnung noch 8,72 *Vol.-%* NH_3 enthalten müßte, sinkt dieser Wert bei

637⁰ bereits auf 0,21 *Vol.-%*. Diese Zahlen bei tieferen Temperaturen experimentell nachzuprüfen, gelang HABER mangels geeigneter Reaktionsbeschleuniger zunächst nicht. Auch von einer Erhöhung des Druckes versprach er sich damals nicht viel. Zwar berechnet sich mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes eine mit wachsendem Druck steigende Gleichgewichtskonzentration des Ammoniaks; diese erreicht aber erst bei für den damaligen Stand der Experimentierkunst und Technik sehr hohen Drucken praktisch brauchbare Beträge.

Den nächsten Fortschritt brachte NERNST, der das von ihm aufgestellte Wärmetheorem an dem Beispiel des Ammoniakgleichgewichtes prüfen wollte (*Ztschr. Elektrochem.* **13**, 521 [1907]; *Ztschr. anorgan. Chem.* **57**, 414 [1908]; *Ztschr. Elektrochem.* **14**, 373 [1908]). NERNST und seine Schüler JELLINEK und JOST verwendeten bei diesen Versuchen, die in den Jahren 1906/07 ausgeführt wurden, zum ersten Male einen elektrisch geheizten Druckofen, um die Gleichgewichte bei stark erhöhtem Druck feststellen zu können, da die hierbei erzielten größeren Ammoniakmengen den für die Gleichgewichtskonzentrationen ermittelten Werten erhöhte Sicherheit verleihen. Es wurde mit Drucken bis zu 75 *Atm.* bei Temperaturen zwischen 685⁰ und 1040⁰ gearbeitet; als Katalysator diente Platinfolie, später feinverteiltes Eisen und elektrolytisch abgeschiedenes Mangan. Die Versuche wurden wie bei HABER von der Bildungs- und von der Zersetzungsseite ausgeführt. Mit zunehmender Berührungsdauer des Gasgemisches mit dem Katalysator näherten sich die bei Bildungs- und Zersetzungsversuchen gleicher Temperatur erzielten Ammoniakkonzentrationen dem gleichen Grenzwert, der somit den Gleichgewichtswert darstellt. Der Höchstgehalt an gebildetem Ammoniak wurde bei 685⁰ und 50 *Atm.* mit Mangan als Katalysator erhalten; er betrug 0,896 *Vol.-%*, übertraf also die von HABER 2 Jahre früher bei 1000⁰ und Atmosphärendruck erhaltene Konzentration um das 90fache!

Die Folgezeit brachte mit neuen Versuchen HABERs bei gewöhnlichem Druck eine starke Annäherung seiner Gleichgewichtswerte an die von NERNST und JOST gefundenen und somit eine Bestätigung des Theorems (HABER und LE ROSSIGNOL, *B.* **40**, 2144 [1907]). Einem Rate folgend, welchen NERNST auf der BUNSEN-Tagung in Hamburg gegeben hatte — NERNST trug dort am 12. Mai 1907 über seine Untersuchungen über das Ammoniakgleichgewicht bei erhöhten Drucken vor —, untersuchten HABER und LE ROSSIGNOL zwecks Erzielung größerer Genauigkeit nunmehr das Ammoniakgleichgewicht ebenfalls unter hohem Druck (*Ztschr. Elektrochem.* **14**, 181, [1908]). Eine Gegenüberstellung der neueren Werte von NERNST und von HABER ergibt bei niederen Temperaturen ziemlich gute Übereinstimmung:

Vol.-% NH_3 im Gleichgewicht bei 1 *Atm.*

	700⁰	800⁰	930⁰	1000⁰
		in Prozenten		
HABER	0,022	0,01	0,006	0,005
NERNST	0,017	0,008	0,004	0,003

Zur Geschichte der Bestimmung des Ammoniakgleichgewichts vgl. NERNST, Theoretische Chemie. 11.—15. Aufl., Stuttgart 1926, S. 752—754, und HABER, Nobelpreisvortrag, *Naturwiss.* **10**, 1041 (1922), insbesondere die Fußnote S. 1046.

c) Entwicklung der technischen Ammoniakkatalyse. Nachdem die theoretischen Grundlagen der Reaktion durch die Arbeiten von HABER, LE ROSSIGNOL und NERNST-JOST festgelegt waren, ließen sich erst die ungeheuren Schwierigkeiten übersehen, die sich einer technischen Anwendung des Prozesses in den Weg stellten. Nach den ermittelten zuverlässigsten Gleichgewichtswerten bei den praktisch zunächst allein in Betracht kommenden Temperaturen über 600⁰ konnte auch unter stark erhöhtem Druck nur ein kleiner Bruchteil des Gasgemisches sich zu Ammoniak vereinigen. HABER ließ sich jedoch nicht abschrecken, sondern faßte den Plan, das Gas unter erhöhtem Druck im Kreislauf über den Katalysator zu führen und

das jeweils gebildete Ammoniak, gleichfalls unter Druck, abzuscheiden. Es war also eine Apparatur auszubilden, welche einen regelmäßigen Kreislauf großer Gasmassen unter Hochdruck ermöglichte, wobei diese bei Rotglut über einen Katalysator zu leiten waren. Auch wenn dies gelang, war es weiterhin von großer Bedeutung, daß wesentlich besser und zuverlässiger wirkende Katalysatoren gefunden wurden als die bisher verwendeten.

Nachdem im Frühjahr 1908 das bedeutungsvolle Abkommen zwischen HABER und der *BASF* zustande gekommen war, welches HABER die Mittel für die weitere Ausgestaltung seiner Arbeiten sicherte, faßte er mit größter Energie zunächst die apparative Seite des Problems an. Im Herbst desselben Jahres konnte bereits die erste Anmeldung auf ein technisches Verfahren zur Synthese des Ammoniaks eingereicht werden (*D. R. P.* 235421 vom 13. Oktober 1908)[1], das noch heute die Grundlage der technischen Ammoniakfabrikation bildet (Abb. 129). Das Gasgemisch wird durch den Kompressor *K* komprimiert und gelangt bei *E* in den Kreislauf. Es durchströmt den erhitzten Kontakt, beispielsweise feinverteiltes Eisen, im Reaktionsraum *R* und gibt, nachdem es seine Wärme gegen kaltes ammoniakfreies Gas ausgetauscht hat, das gebildete Ammoniak im Abscheider *A* durch Tiefkühlung oder Absorption unter Beibehaltung des Druckes ab, um dann mittels der Umlaufpumpe *U* nach Vorwärmung durch das abziehende Gas abermals über den Katalysator getrieben zu werden. Der Kompressor ersetzt dauernd die durch Ammoniakbildung aus dem Kreislauf verschwundene Menge Gasgemisch. Das im nächsten Jahre eingereichte *D. R. P.* 238450 vom 14. September 1909[2], das das Arbeiten unter sehr hohen Drucken, d. h. von ungefähr 100 *Atm.* oder darüber, zweckmäßig bei 150—250 *Atm.* zum Gegenstand hat, enthält das wichtige Moment, die Strömungsgeschwindigkeit so groß zu wählen, daß das Gleichgewicht bei weitem nicht erreicht wird. Hierdurch läßt sich aus einer gegebenen Apparatur in der Zeiteinheit eine wesentlich größere Menge Ammoniak gewinnen, als wenn man das Gasgemisch so langsam überleitet, daß das Gleichgewicht sich einstellen kann. HABER wendete nunmehr sein Hauptaugenmerk dem Auffinden wirksamerer Kontaktstoffe zu. Das bedeutsame Jahr 1908 war noch nicht zu Ende, als er bereits im Osmium einen besonders wirksamen Beschleuniger fand (*D. R. P.* 223408 vom 2. April 1909). Mit seiner Hilfe werden z. B. bei 175 *Atm.* und 550° bereits 8% Ammoniak im Gasgemisch erhalten. Der hohe Preis dieses Metalls veranlaßte HABER jedoch, nach weiteren Katalysatoren von ähnlich günstiger Wirkung zu fahnden, die wohlfeiler waren. Einen vollwertigen Ersatz fand er dann bald im elektrothermisch hergestellten, carbidhaltigen Uran (*D. R. P.* 229126 vom 15. Juni 1909). Damit waren die für die Entwicklung einer technischen Ammoniakkatalyse wichtigen Forschungsarbeiten HABERS im wesentlichen abgeschlossen, und er konnte in Karlsruhe am 18. März 1910 aus Anlaß eines Vortrages im Naturwissenschaftlichen Verein sein neues Verfahren zum ersten Male praktisch vorführen; nach seinen eigenen Worten war „die Bahn für eine neue Industrie geöffnet[3]". Seine späteren Arbeiten auf diesem Gebiet galten im wesentlichen der wissenschaft-

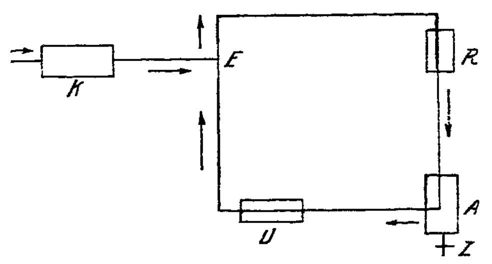


Abb. 129. Zirkulationsschema nach HABER. *K* Kompressor; *E* Eintrittstelle des Hochdruckgases; *U* Umlaufpumpe; *R* Reaktionskammer (Kontaktofen); *A* Absorber mit der Zapfstelle *Z* für wässeriges Ammoniak.

[1] *Zus. P. D. R. P.* 252275 (1909), wonach unter Umständen auf die Wärmeregenerierung verzichtet werden kann.

[2] Beide Patente sind durch Einsprüche und Nichtigkeitsklagen viel bekämpft und ihre Erteilung erst 1917 bzw. 1919 durch Reichsgerichtsbeschluß endgültig als zu Recht bestehend erklärt worden.

[3] Vgl. *Chem.-Ztg.* **1910**, 345.

lichen Vertiefung des praktisch Erreichten (vgl. *Ztschr. Elektrochem.* **16**, 244 [1910]; **19**, 53 [1913]; *Ztschr. angew. Chem.* **1914**, 473; 7 Mitteilungen über Ammoniak, *Ztschr. Elektrochem.* **20**, 597 [1914]; **21**, 89, 128, 191, 206, 228, 241 [1915]). Die weitere Entwicklung des Verfahrens, seine Übertragung auf großen und größten Maßstab, wurde von diesem Zeitpunkt, etwa 1910, ab ganz von der *BASF* durchgeführt. Das Verdienst der erfolgreichen praktischen Gestaltung des Verfahrens gebührt CARL BOSCH, der in genialer Weise aus Laboratoriumsanfängen eine weltbewegende Industrie geschaffen hat.

Eine ins einzelne gehende Schilderung dieser Entwicklung würde zu weit führen[1]. Es möge hier genügen, in großen Zügen darzustellen, wie unter der zielbewußten Leitung von BOSCH und der aufopferungsvollen Hingabe seiner Mitarbeiter im Laufe weniger Jahre das Verfahren sich aus kleinsten Anfängen zu einer Industrie von weltwirtschaftlicher Bedeutung entwickelte.

Was zunächst die Katalysatoren betrifft, so gelang es MITTASCH und seinen Mitarbeitern in den Jahren 1909—1911, Katalysatoren, die die dem Osmium und Uran anhaftenden, sich für die Verwendung in größerem Maßstabe besonders geltend machenden Nachteile der Kostspieligkeit und Empfindlichkeit nicht besitzen, in größerer Zahl aufzufinden und die herrschenden Gesetzmäßigkeiten weitgehend zu ergründen. Der leitende Gedanke bei diesen auf Veranlassung von BOSCH unternommenen Arbeiten war zunächst nicht, die wenigen noch nicht für die Ammoniakkatalyse untersuchten Metalle zu prüfen, sondern bekannte, leicht zugängliche Kontaktmetalle durch bestimmte Zusätze in ihrer Wirksamkeit zu verbessern. Hierbei wurde unmittelbar an die Ergebnisse früherer *BASF*-Arbeiten auf dem Stickstoffgebiet angeknüpft, bei denen vielfach beobachtet worden war, daß die Stickstoffbindung in Form von Cyanid, Nitrid u. s. w. durch die Beigabe gewisser Stoffe, wie Alkalien u. s. w., wesentlich erleichtert werden konnte. Es ergab sich bald, daß man ähnlich die Wirkung bekannter Ammoniakkatalysatoren, insbesondere des Eisens, durch Beimengungen außerordentlich erhöhen kann, u. zw. schon durch geringe Zusätze der allerverschiedensten, vorzugsweise aber oxydischer Art (*D. R. P.* 249 447 [1910], 261 507 [1911], 258 146 [1910], 262 823 [1910], 286 430 [1911]). Speziell in dem mit bestimmten Beimengungen oder „Aktivatoren", z. B. Tonerde, versehenen reinen Eisen wurde so ein Kontakt aufgefunden, der in bezug auf Wirksamkeit, Lebensdauer und Billigkeit noch heute nach nahezu 20 Jahren nicht übertroffen ist. In Tausenden von Versuchen wurden weiter die verschiedensten Kombinationen von Elementen und Verbindungen durchgeprüft, mit dem Ergebnis, daß eine große Zahl hochwirksamer Kontaktmassen (Mischkatalysatoren) gefunden wurde. Dabei wurden auch Fälle beobachtet, bei denen das Maximum der Wirksamkeit nicht bei geringen, sondern erst bei größeren Mengen der Zusatzstoffe erreicht wird. Hier zeigten sich vielfach Beispiele wechselseitiger Aktivierung von Metallen (z. B. *Ni—W*); auch Gemische aus 3 oder mehr Bestandteilen boten oft überadditive Wirkungen. Ferner wurde die ausgezeichnete katalytische Wirkung des Molybdäns für sich und in Gemischen entdeckt (*D. R. P.* 246 377 [1910]).

Ein Gegenstück zur Auffindung der „Aktivatoren" bildet die weitere Beobachtung von BOSCH und MITTASCH, daß man peinlich auf Entfernung gewisser Elemente und Verbindungen, hauptsächlich metalloiden Charakters (Schwefel, Phosphor, Arsen, Kohlenoxyd, auch Wasserdampf), sog. Kontaktgifte, zu achten hat, die unter Umständen, selbst wenn nur spurenweise zugegen, den Katalysator vollständig unwirksam machen können (*D. R. P.* 263 612 [1910]); auch leichtreduzierbare Metalle

[1] Vgl. hierzu BERNTHSEN, *Ztschr. angew. Chem.* **26**, 10 [1913]; HABER, *Naturwiss.* **10**, 1048 [1922]; BOSCH, *Naturwiss.* **8**, 867 [1920]; MITTASCH, Naturwissenschaftliche Monatshefte **1925**, 205. (Eine unveröffentlichte Niederschrift von MITTASCH über die Geschichte der Ammoniaksynthese wurde bei der obigen geschichtlichen Darstellung mit benutzt.)

von niedrigem *Schmelzp.* sind im allgemeinen schädlich. Dementsprechend müssen die zur Synthese verwendeten Ausgangsgase Wasserstoff und Stickstoff von den erwähnten Verunreinigungen, insbesondere Schwefel und Schwefelverbindungen, soweit wie irgend möglich befreit werden (*D. R. P.* 254 344 [1910], 259 871 [1911]). Es wurden ferner spezielle Methoden, insbesondere Schmelzmethoden, ausgearbeitet, um den Kontaktmassen eine poröse Struktur bei möglichst hoher Dichte zu verleihen, nachdem schon früh ein schwedischer Magnetit, der bei der Reduktion in einen solchen Zustand übergeht, eine überraschend gute Wirkung ergeben hatte (*D. R. P.* 254 437 [1910]). Die Entdeckung, daß es für die Ammoniakkatalyse Kontaktgifte und andererseits Aktivatoren gibt, war für den damaligen Stand der Erkenntnis sehr überraschend und außerordentlich wertvoll. Sie brachte die Erklärung für viele vorher widerspruchsvolle Versuchsergebnisse und ermöglichte ein sicheres und gutes, praktisches Arbeiten[1].

Die apparative Entwicklung des Verfahrens hielt mit diesen Fortschritten dank der Energie und der durch nichts zu erschütternden Zuversicht BOSCHS durchaus Schritt. Die ersten Versuche in größerem Maßstab (einige Kilogramm Kontaktmasse) wurden 1910 in einer im wesentlichen der Anordnung von HABER nachgebildeten Anlage ausgeführt, die in einer explosionssicheren Kasematte aufgestellt war. Die zufriedenstellenden Ergebnisse — im Juli 1910 wurden die ersten Druckflaschen mit synthetischem Ammoniak gefüllt — veranlaßten den Bau einer vergrößerten Anlage, die im Herbst desselben Jahres in Betrieb gesetzt wurde. Durch verbesserte Konstruktion der Wärmeaustauschapparate und sorgfältige Isolierung gelang es hier zum erstenmal, die Reaktion ohne zusätzliche Heizung in Gang zu halten. Die Kondensation des Ammoniaks durch Tiefkühlung war durch eine Druckwassereinspritzung ersetzt, so daß nun eine 30%ige Ammoniaklösung gewonnen wurde. Im Juli 1911 erzeugte diese Anlage täglich bereits 100 *kg* Ammoniak (100%ig). Die technischen Schwierigkeiten waren indessen durchaus noch nicht behoben. Häufiges Bersten der Drucköfen zeigte, daß ihre Stahlwandungen dem fortgesetzten Angriff der heißen Gase, speziell des Wasserstoffs, nicht standhielten. Es ergab sich, daß der Wasserstoff in das Metall hineindiffundiert und den die Festigkeit des Stahls bedingenden carbidischen Kohlenstoff unter Bildung von Methan und Zerstörung des Gefüges herauslöst. Hier fand BOSCH den genialen Ausweg, durch Ummantelung des Kontaktrohres die dem chemischen Angriff durch die Reaktionsgase ausgesetzten Wandungen zu entlasten, so daß der kalte Außenmantel nur als Druckträger wirkt. Das innere sog. Futterrohr konnte dann aus einem nicht druckfesten, dafür aber für Wasserstoff in hohem Maße undurchlässigen Eisen hergestellt werden. Das äußere Rohr (Mantelrohr) wurde mit einer Anzahl kleiner Öffnungen versehen, durch welche die durch das Futterrohr etwa hindurchtretenden kleinen Mengen Wasserstoff entweichen können, ohne daß dabei die Druckfestigkeit des Ofens merklich beeinträchtigt wird (*D. R. P.* 254 571 vom 12. Februar 1911 und *D. R. P.* 256 296 vom 6. September 1911). Als weiteres sehr zweckmäßiges Mittel, das Druckrohr vor Zerstörung zu schützen, hat sich die sog. Stickstoffspülung der drucktragenden Wand erwiesen, wobei der Stahl mittels passender konstruktiver Anordnung durch eine Atmosphäre von strömendem, komprimiertem Stickstoff vor dem Wasserstoffangriff geschützt wird (*D. R. P.* 265 295 [1912]). Durch Anwendung legierter Spezialstähle war noch ein Sicherheitsfaktor gegeben (*D. R. P.* 291 582 [1913]) Von weiteren in diese Zeit fallenden Konstruktionen in bezug auf den Kontaktofen seien die Anheizung durch Zugabe von Sauerstoff (*D. R. P.* 259 870 [1911]) und die Kühlung des Kontaktes durch von der Hauptleitung abgezweigtes Hochdruckgasgemisch erwähnt (*D. R. P.* 281 926 [1913]).

Nach diesen grundlegenden Neuerungen, bei deren praktischer Ausgestaltung

[1] Vgl. hierzu MITTASCH, *B.* 59, 13 [1923]. Verschiedene Einzelheiten sind auch noch in den folgenden Abschnitten enthalten.

insbesondere FR. LAPPE als Ingenieur mittätig war, stieg die Produktion der kleinen Versuchsanlage schnell an. Im Frühjahr 1912 wurden 1000 *kg* Ammoniak pro Tag erreicht, im August 1913 5 *t* überschritten.

d) Die Werke Oppau und Merseburg. Schon Ende des Jahres 1911 war von der Leitung der *BASF* mit den Vorbereitungen für den Bau einer großen Ammoniakfabrik begonnen worden, da man nicht nur von der technischen Ausführbarkeit, sondern auch von der Wirtschaftlichkeit des neuen Verfahrens überzeugt war. Bei Oppau, einige Kilometer rheinabwärts von Ludwigshafen, wurde ein Werk zur Erzeugung von 36000 *t* Ammonsulfat jährlich (= 9000 *t* NH_3) geschaffen, das im September 1913 in Betrieb kam. Nach wenigen Monaten schon wurde mit der Erweiterung der Anlage auf die 5fache Produktion begonnen und nach Kriegsausbruch die Kapazität bis auf 300000 *t* Ammonsulfat gesteigert.

Der Wasserstoff wurde zunächst unter Ausnutzung der günstigen Frachtlage für rheinischen Koks über Wassergas nach dem LINDE-FRANK-CARO-Verfahren, Stickstoff aus Luft ebenfalls nach LINDE gewonnen. Man erkannte jedoch bald, daß die Herstellung von Wasserstoff mit der LINDE-Apparatur in so großen Ausmaßen erhebliche Schwierigkeiten machte, und führte deshalb 1915 das noch jetzt angewendete Kontaktverfahren ein — Umsetzung des Kohlenoxyds im Wassergas mit Wasserdampf über einem Eisenoxydkontakt zu Kohlensäure und Wasserstoff, Entfernung der Kohlensäure mit Wasser bei 25 *Atm.* Druck, Reinigung von geringen Resten von Kohlenoxyd mittels ammoniakalischer Kupferoxydullösungen — (s. unter *B*, S. 380). Der Stickstoff wurde in der Hauptsache aus Koksgeneratorgas gewonnen, das in ähnlicher Weise wie das Wassergas mit Dampf behandelt und gereinigt wurde.

Durch den Weltkrieg trat die Bedeutung der neuen Produktion derart hervor, daß zur Sicherung des ungeheuren Bedarfs an gebundenem Stickstoff für die Munitionserzeugung und, soweit möglich, auch für die Landwirtschaft Anfang des Jahres 1916 zusammen mit der Reichsregierung der Plan gefaßt wurde, den Bau einer neuen großen Stickstoffanlage beim Dorfe Leuna in der Nähe von Merseburg im mitteldeutschen Braunkohlenrevier in Angriff zu nehmen. Das neue „Ammoniakwerk Merseburg", am 19. Mai 1916 begonnen, konnte bereits am 27. April 1917 das erste Ammoniak liefern. Zunächst für 30000 *t* gebundenen Stickstoff geplant, wurde schon während des Baues eine Erweiterung auf 130000 *t* im Jahr durchgeführt. Noch vor Eintritt des Waffenstillstandes wurde tatsächlich eine durchschnittliche Tagesproduktion von 250 *t* Ammoniak erreicht. Diese Ziffern sind nach dem Kriege trotz anfänglicher, durch Streik und Kohlenmangel bedingter Rückschläge ständig weitergestiegen. 1925 betrug die von den beiden Werken Oppau und Merseburg produzierte Menge an Ammoniak etwa 350000 *t* Stickstoff, wovon 250000 *t* auf Merseburg entfielen, 1926 ist die Gesamtleistung auf 450000 *t* (120000 + 330000) gewachsen. Die erhebliche Steigerung der Produktion in den letzten Jahren ist nur zum Teil durch Erweiterung der bestehenden Anlagen erzielt worden; einen wesentlichen Anteil an der Erhöhung der Leistung tragen dauernde Betriebsverbesserungen.

Neben den eigentlichen Ammoniakerzeugungsanlagen mußten auch die Betriebe zur Überführung des Ammoniaks in Stickstoffdüngesalze entwickelt und ständig erweitert werden. Da sich allmählich die Herstellung einer ganzen Skala verschiedenartiger Stickstoffprodukte als notwendig erwies, um allen Anforderungen der Landwirtschaft nachkommen zu können (vgl. Abschnitt *E*, S. 411), waren nicht nur bewährte Methoden anzuwenden und bestehende Fabrikationsanlagen zu erweitern, sondern ständig neue Verfahren gründlich wissenschaftlich durchzuarbeiten und technisch auszugestalten. Die Fabrikationsstätten für Düngesalze sowie die zu ihrer Aufbewahrung erforderlichen Lagerhäuser bilden einen sehr erheblichen Teil der Fabrikanlagen in Oppau und Leuna, demgegenüber die Ammoniakfabrik im eigentlichen Sinne, obwohl das Herz der Werke, räumlich stark zurücktritt.

e) Die technische Entwicklung modifizierter Verfahren zur technischen Ammoniaksynthese. Im vorstehenden ist die Entwicklung des HABER-BOSCH-Verfahrens von seinen Anfängen bis zur großindustriellen Ausgestaltung beschrieben worden, und es erübrigt noch, die Ausbildung weiterer neuerer Verfahren kurz zu verfolgen, die gleichfalls die katalytische Gewinnung von Ammoniak aus den Elementen zum Gegenstande haben. Dabei ist zu bemerken, daß diese Verfahren, die in der Folgezeit bekanntgeworden sind, sämtlich Variationen oder spezielle Ausführungsformen des HABER-BOSCH-Verfahrens darstellen, mag nun die Modifikation in der Hauptsache die Druckhöhe (CLAUDE mit „Hyperdrucken") oder die Gewinnung des Ausgangs-Wasserstoffes (CASALE mit Elektrolyt-Wasserstoff) oder die besondere Arbeitsweise, namentlich in bezug auf Katalysator, Temperatur oder apparative Ausgestaltung betreffen. Wir geben im folgenden in historischer Übersicht einige Hauptdaten der Entwicklung wieder.

So abfällig die Ammoniaksynthese nach HABER-BOSCH in technischer und wirtschaftlicher Hinsicht anfänglich, sogar noch in den ersten Kriegsjahren, im Ausland beurteilt worden ist (vgl. z. B. LANDIS, *Chem. News* **112**, 167 [1915]), brach sich doch im Verlauf des Krieges in verschiedenen Ländern mehr und mehr die Überzeugung Bahn, daß der in Deutschland eingeschlagene Weg der Stickstoffbindung über Ammoniak bei weitem der wirtschaftlichste, wenngleich der technisch schwierigste Weg ist. Es wurden daher etwa von 1917 ab in den Vereinigten Staaten, in Frankreich, England und Italien ernsthafte Anstrengungen gemacht, eine Fabrikation von synthetischem Ammoniak zu entwickeln. Da man sich jedoch offenbar von vornherein darüber klar war, daß dies nur unter Benutzung der Patente der *BASF* möglich war, wurden diese im Widerspruch zu den Bestimmungen des Völkerrechts teils beschlagnahmt, teils vollkommen enteignet und verkauft.

Bis zur Inbetriebsetzung einer Ammoniakfabrik ist es vor dem Waffenstillstand nur in den Vereinigten Staaten gekommen, wo die CHEMICAL FOUNDATION den Interessenten Lizenzen auf die beschlagnahmten Patente der *BASF* verkaufte. Im Auftrage der Regierung begann die GENERAL CHEMICAL CO. im Jahre 1917 mit dem Bau einer Anlage bei Sheffield, Alabama, 1,5 *km* vom Tennesseefluß entfernt. Das Werk, welches die Bezeichnung „Nitrate Plant Nr. 1" erhielt, sollte vom Juni 1918 ab in Betrieb gesetzt werden, doch ist es nie gelungen, regelmäßig zu fabrizieren. Bei Eintritt des Waffenstillstandes ist es sofort stillgelegt und seitdem nicht wieder in Gang gesetzt worden.

Das Verfahren, das angewendet werden sollte, war von der GENERAL CHEMICAL CO. ausgearbeitet worden. Seine wesentlichsten Unterschiede gegenüber der in Oppau entwickelten Arbeitsweise waren niedrigerer Druck (etwa 90 *Atm.*) und Katalysatoren gemäß den *A. P.* des bei der GENERAL CHEMICAL CO. tätigen Chemikers FREDERIC DE JAHN (s. die Tabelle in Abschnitt *G*, S. 420), die übrigens im wesentlichen in den Patenten der *BASF* vorbeschrieben waren. Über die Ammoniakgewinnung in einem von der GENERAL CHEMICAL CO. später errichteten eigenen Werk in Syracuse und sonstige in den Vereinigten Staaten angewendete Verfahren vgl. Abschnitt *D*, S. 409 und die Tabelle S. 414.

Im Gegensatz zu den Vereinigten Staaten ist die Entwicklung in England von vornherein konsequent auf das Ziel der Schaffung einer zentralen Großanlage gerichtet gewesen. Noch während des Krieges wurde von der englischen Regierung unter Mitwirkung einer Reihe namhafter Chemiker und Ingenieure mit dem Bau einer Anlage in Billingham-on-Tees begonnen, in der die beschlagnahmten Patente der *BASF* verwertet werden sollten. Bei Abschluß des Waffenstillstandes war gerade mit der Fundamentierung der Fabrikationsbauten begonnen. Die weitere Ausführung stockte dann zunächst vollständig. Erst als im April 1920 Gelände und Materialien von der BRUNNER-MOND CO. erworben wurden, kamen die Arbeiten wieder langsam

in Fluß. 1923 erfolgte die Inbetriebsetzung zunächst nur einer Versuchsanlage mit einer Tagesproduktion von 1 *t* Ammoniak. Schrittweise erfolgten Vergrößerungen; 1926 sollen bereits 50 *t* Ammoniak pro Tag hergestellt worden sein (vgl. die Tabelle S. 414).

Hinsichtlich der französischen Bestrebungen ist zunächst zu erwähnen, daß schon vor dem Kriege, hauptsächlich durch MATIGNON, aber auch durch LE CHATELIER die Priorität der deutschen Ammoniakerfindung in Frage gestellt wurde (vgl. *Compt. rend. Acad. Sciences* **164**, 588 [1917]; Vortrag MATIGNON: Monde Ind. et Com. Paris, 1918). BOSCH hat diese, die Sachlage verkennenden Angriffe in einem Vortrag vor der BUNSEN-Gesellschaft im April 1918 schlagend entkräftet (*Ztschr. Elektrochem.* **24**, 361 [1918]).

Als Beginn einer eigenen Tätigkeit in Frankreich auf dem Gebiet der Ammoniaksynthese kann wohl das Jahr 1917 bezeichnet werden, in dem GEORGE CLAUDE seine Versuche mit „Hyperdrucken", d. h. Drucken von etwa 1000 *Atm.*, begann (*Compt. rend. Acad. Sciences* **169**, 649 [1919] s. Abschnitt *D*, 402). Aber auch hier dauerte es 3 Jahre — in der Zwischenzeit hatte CLAUDE, infolge der französischen Besetzung der Rheinpfalz, Gelegenheit, das Oppauer Werk eingehend zu besichtigen —, bis die Versuchsanlage in Montereau 100 *l* Ammoniak am Tage herstellen konnte. Inzwischen war (Juni 1919) als Tochtergesellschaft der „AIR LIQUIDE" die „SOCIÉTÉ DE LA GRANDE PAROISSE" gegründet worden, die nunmehr die CLAUDE-Patente verwertete. 1920 kam dann erstmals ein Hyperkompressor mit 5 *t* Tagesleistung in Betrieb. Die beiden nächsten Jahre waren in der Hauptsache der Frage der vorteilhaftesten Beschaffung des Wasserstoffs gewidmet. Zunächst wurde er durch Tiefkühlung von Wassergas gewonnen. In einem Vortrag im Jahre 1922 berichtet CLAUDE (Le Génie Civil **80**, 501), daß es ihm gelungen sei, ein Verflüssigungsverfahren auszubilden, bei dem mit einem Apparat vom Umfang eines Menschen und 3 *m* Höhe täglich 15 000 m^3 Wasserstoff, etwa 5 *t* NH_3 entsprechend, aus Wassergas erzeugt werden könnten. Inzwischen sei aber auch die Wasserstoffgewinnung aus Koksofengas mit Unterstützung der Minen von BÉTHUNE gelungen. CLAUDE hat von Anfang an eine Verwertung der Kokereigase für die Ammoniaksynthese vorgeschwebt; nur hatten sich der Verwirklichung seiner Pläne erhebliche technische Schwierigkeiten entgegengestellt. Gewisse Bestandteile des Kokereigases führten trotz Vorreinigung zu Verstopfungen bei der Tiefkühlung. Durch die Mitverflüssigung eines Stickstoffzusatzes soll diesem Übelstand abgeholfen worden sein.

Die weitere Ausbreitung des CLAUDE-Verfahrens vollzog sich nunmehr entsprechend dem von seinem Urheber aufgestellten Programm — Verwertung des Wasserstoffs der Koksofengase in zahlreichen kleinen Einheiten — in engem Anschluß an die Kokereien der Kohlengruben im Nordosten Frankreichs (s. Tabelle S. 414).

Seit 1923 erwuchs dem CLAUDE-Verfahren im CASALE-Prozeß ein beachtenswerter Konkurrent (s. S. 407). Erwähnt sei noch eine größere Anlage der französischen Regierung in Toulouse, die 1927 mit einer Jahresleistung von 30 000 *t* Stickstoff in Betrieb genommen werden soll. Der Wasserstoff soll nach dem HABER-BOSCH-Verfahren gewonnen, die eigentliche Synthese nach CASALE ausgeführt werden.

In Italien haben die Bestrebungen, obwohl noch jüngeren Datums, bald zu bemerkenswerten Erfolgen geführt. Im Jahre 1920 errichtete DR. LUIGI CASALE, finanziell durch Amerikaner unterstützt, in Terni bei Rom eine Versuchsanlage zur Gewinnung synthetischen Ammoniaks; ein Jahr später folgte FAUSER mit einer Anlage in Novara. Beide verwenden, den Energiequellen des Landes entsprechend, Elektrolytwasserstoff (s. Abschnitt *B*, S. 381 und *D*, S. 405). Nach anfänglichen Schwierigkeiten soll Novara 1 *t* NH_3 pro Tag, 1924 Terni bereits 3 *t* erreicht haben. An der Entwicklung beider Verfahren ist die MONTECATINI-GESELLSCHAFT in Mailand interessiert. Über die Produktionsmengen 1926/27 unterrichtet die Tabelle S. 415. Wie dort ersichtlich, hat sich in Italien selbst vorwiegend das FAUSER-

Verfahren durchgesetzt, während CASALE besonders in Frankreich Fortschritte gemacht hat.

In den übrigen Kulturstaaten kann von einer geschichtlichen Entwicklung der Ammoniaksynthese nicht gesprochen werden, da die Anlagen dort durchweg allerjüngsten Datums und im engsten Anschluß an die besprochenen Verfahren entstanden sind.

Verschiedene weitere Mitteilungen über die vorstehend kurz skizzierten Entwicklungen sowie über sonstige neuere Bestrebungen, auch in Deutschland, sollen in Teil *D* gegeben werden.

B. Herstellung und Reinigung der verwendeten Gase[1].

(Über Verfahren zur Darstellung von Stickstoff und Wasserstoff s. auch „Stickstoff" und „Wasserstoff").

Die wohlfeile Beschaffung der zur Synthese erforderlichen reinen Gase, vor allem des Wasserstoffs, spielt für den wirtschaftlichen Betrieb einer Ammoniakfabrik insofern eine ausschlaggebende Rolle, als der Hauptanteil der Herstellungskosten des Ammoniaks auf die Gewinnung des reinen Wasserstoffs entfällt. In der Praxis haben in der Hauptsache 3 Verfahren Anwendung gefunden: Das Wassergasverfahren der *BASF*, das von Kokereigasen ausgehende Tiefkühlverfahren und endlich die Wasserelektrolyse.

1. Verfahren der *BASF*.

Wir geben hier zunächst wieder einen kurzen Überblick über die Entwicklung bei der *BASF*. Die ersten Versuche in technischem Maßstabe wurden mit einem durch Verbrennen eines Wasserstoff-Luft-Gemisches und Zugabe von Elektrolyt-Wasserstoff im stöchiometrischen Verhältnis hergestellten Gasgemisch gemacht. Etwa von 1912 ab ging man dazu über, den Wasserstoff aus Wassergas zu gewinnen. Hierfür kamen 2 Wege in Frage, die beide in dem neuen Oppauer Werk in großem Maßstabe Anwendung fanden. Zunächst wurde das Wassergas nach LINDE durch Tiefkühlung teilweise verflüssigt und dadurch der Wasserstoff größtenteils vom Kohlenoxyd und den anderen unerwünschten Beimengungen befreit. Der Rest des Kohlenoxyds wurde durch darauffolgendes Waschen des Gases mit Natronlauge unter Druck entfernt. Dieses Verfahren wurde nach wenigen Jahren durch ein Kontaktverfahren verdrängt, das im wesentlichen die Grundlage der heutigen Fabrikation darstellt. Der Hergang ist hierbei etwa folgender (Abb. 130):

In großen Drehrostgeneratoren *a* wird einerseits Wassergas, in Abstichgeneratoren (in der Abbildung nicht besonders eingezeichnet) andererseits Koksgeneratorgas erzeugt. Die Gase werden durch Wassereinspritzung in *d* von Staub gereinigt und in Sammelbehältern *e* in einem in bezug auf Stickstoff und Wasserstoff für die spätere Synthese richtigen Verhältnis gemischt. Das Gemisch passiert nunmehr, mit Dampf, durch *g* zugeführt, beladen, die Wasserstoffkontaktöfen *f*, in denen durch geeignete Kontaktmassen die Einstellung des bei 500° weit nach rechts verschobenen Wassergasgleichgewichts $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ erzielt wird. Bei Anwendung eines Überschusses von Wasserdampf wird so das Kohlenoxyd weitgehend aus dem Gemisch fortgenommen und die entsprechende Menge Wasserstoff erzeugt (*D. R. P.* 292 615 [1912]). Nach dem Passieren von Sammelbehältern *J* wird das Gas durch den Kompressor K_1 auf etwa 25 *Atm.* komprimiert, in Waschtürmen *l* zur Entfernung der Kohlensäure und des aus dem Koks stammenden Schwefelwasserstoffs mit Wasser gewaschen. Es folgt nun die Kompression des fast kohlensäurefreien Gases durch den Hochdruckkompressor K_2 auf 200 *Atm.* Unter diesem Druck wird das Gas in Waschtürmen *n* mittels ammoniakalischer Kupfer-

[1] Dieser Teil sowie *D—G* bearbeitet von H. RÖTGER.

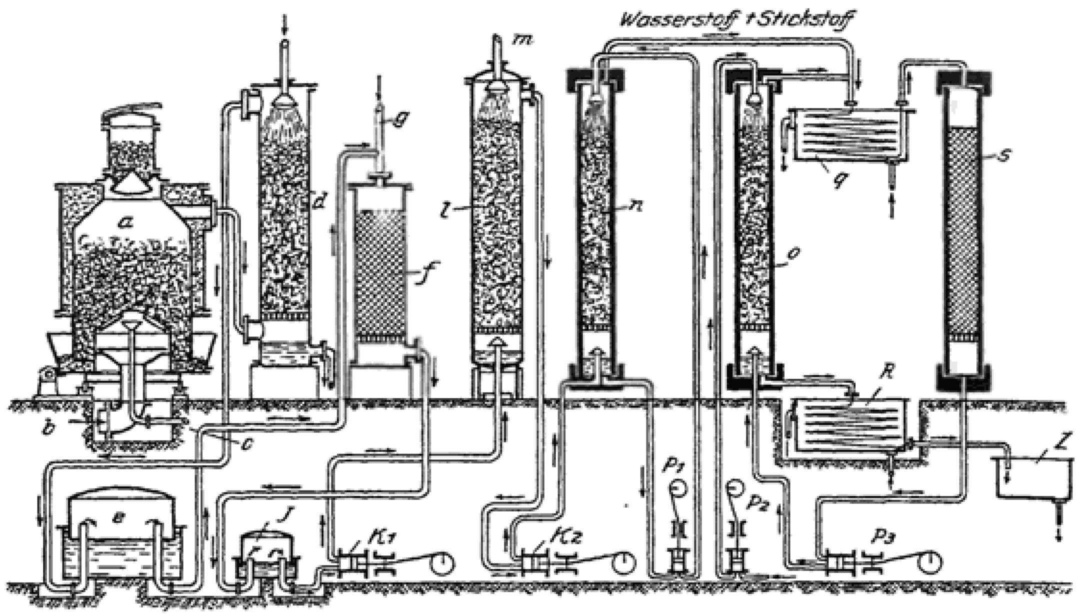


Abb. 130. Schema für die Herstellung von synthetischem Ammoniak nach HABER-BOSCH.
a Drehrostgenerator für Wassergas und Abstichgenerator für Generatorgas; *b* Lufteintritt; *c* Dampfeintritt; *d* Gasreiniger; *e* Gasometer für Wasser- und Generatorgas; *f* Wasserstoffkontaktofen; *g* Dampfeintritt; *I* Kontaktgasgasometer; K_1 Kompressor für 25 *Atm.*; K_2 Kompressor für 200 *Atm.*; *l* Kohlensäurereiniger, 25 *Atm.*; *m* Druckwasser; *n* Kohlenoxydreiniger, 200 *Atm.*; *o* Ammoniakabsorption; P_1 Laugepumpe; P_2 Druckwasserpumpe; P_3 Umlaufpumpe, 200 *Atm.*; *q* Gaskühler; *R* Wasserkühler; *S* Ammoniakkontaktofen; *Z* Ammoniakwasser.

salzlösungen, die durch die Laugepumpe P_1 in Umlauf gehalten werden, von Kohlenoxyd befreit. Die gereinigten Gase passieren den Gaskühler *q* und treten dann in den eigentlichen Hochdruckkreislauf (s. Abschnitt *D*, S. 400).

a) Herstellung des Gasgemisches. Die technische Durchführung in Oppau gestaltet sich folgendermaßen (s. auch *Technique Moderne* **1922**, 449):

Die Zusammensetzung des Generatorgases ist etwa 30% CO, 61% N_2, 3% CO_2, 6% H_2, die des Wassergases ungefähr 50% H_2, 40% CO, 4–6% N_2 und 4–6% CO_2. Die in Türmen und mit rotierenden Wäschern gewaschenen Gase werden in Gasbehälter (2 für Wassergas, 1 für Generatorgas) von je etwa 15 000 m^3 Fassungsvermögen geleitet und nach dem Mischen nochmals unter Verwendung von Gaszentrifugen mit Wasser gewaschen. Hierauf werden sie mit Hilfe von aktiver Kohle von Schwefelwasserstoff befreit und dann den Kontaktkammern zugeführt, in denen die Umsetzung des Kohlenoxyds mit Wasserdampf zu Kohlendioxyd und Wasserstoff erfolgt.

b) Katalytische Umsetzung des Kohlenoxyds. Die Umsetzung des Kohlenoxyds bei Gegenwart von Wasserdampf geschieht nach dem in den *D. R. P.* 271 516, 268 929 [1912]; 282 849, 303 952, 279 582 [1913]; 300 032, 284 176, 293 585 [1914] der *BASF* niedergelegten, von W. WILD ausgearbeiteten Verfahren unter Verwendung aktivierter Eisenoxydmassen (mit Zusätzen) als Kontaktsubstanz. Besonders wichtig ist die Porosität des Katalysators und die Einhaltung der richtigen Temperatur, die etwa 500° beträgt.

Das Gemisch von Generatorgas und Wassergas passiert Türme von 17 *m* Höhe, in welchen es durch Berieselung mit etwa 85° heißem Wasser mit Wasserdampf gesättigt wird. Hierauf durchströmt es, in mehrere Teilströme verzweigt, eine Reihe von Wärmeaustauschern und Kontaktkammern unter größtmöglicher Ausnutzung der Wärme des katalysierten Gasgemisches, streicht von da aus im Gegenstrom zurück und wird dann wieder einem Gasometer zugeführt. In den

Kontaktkammern ist der Katalysator auf 5 übereinander angeordneten durchlochten Eisenblechen ausgebreitet.

Im Werke Oppau sind die Kontaktkammern in 2 Reihen angeordnet. Außerhalb dieser Reihen stehen die Wärmeaustauscher, für jede Einheit ein Doppelapparat. Zwischen den 2 Reihen der Katalysatorkammern befinden sich mit Kraftgas gespeiste Öfen, die bei der Inbetriebsetzung der Kontaktöfen zum Erhitzen der Katalysatoren auf die Umsetzungstemperatur von etwa 500⁰ dienen. Während des Betriebes ist eine zusätzliche Erwärmung nicht erforderlich. Beim Austritt aus der ersten Kontaktkammer enthalten die Gase etwa 28% CO_2 und etwa 5% CO. Beim Austritt aus der zweiten Kammer ist der CO-Gehalt auf 1—1,6% gesunken. Abb. 131 zeigt die Anordnung der Kontaktöfen im Ammoniakwerk Merseburg.



Abb. 131.
Kontaktöfen im Ammoniakwerk Merseburg.

c) Entfernung des Kohlendioxyds, Kompression und Reinigung des Gases. Das katalysierte Gas wird nach Kompression auf etwa 25 *Atm.* mit Wasser von gleichem Druck gewaschen, um das Kohlendioxyd herauszulösen. Dies geschieht in Türmen von 16 *m* Höhe und 1,4 *m* Durchmesser, die mit RASCHIG-Ringen gefüllt sind (Abb. 132). Das gewaschene Gas durchströmt einen Wasserabstreifer, während das mit Kohlendioxyd beladene Wasser in eine mit Elektromotor und Wasserpumpe gekuppelte PELTON Turbine entspannt wird, wobei etwa 50% der zur Kompression erforderlichen

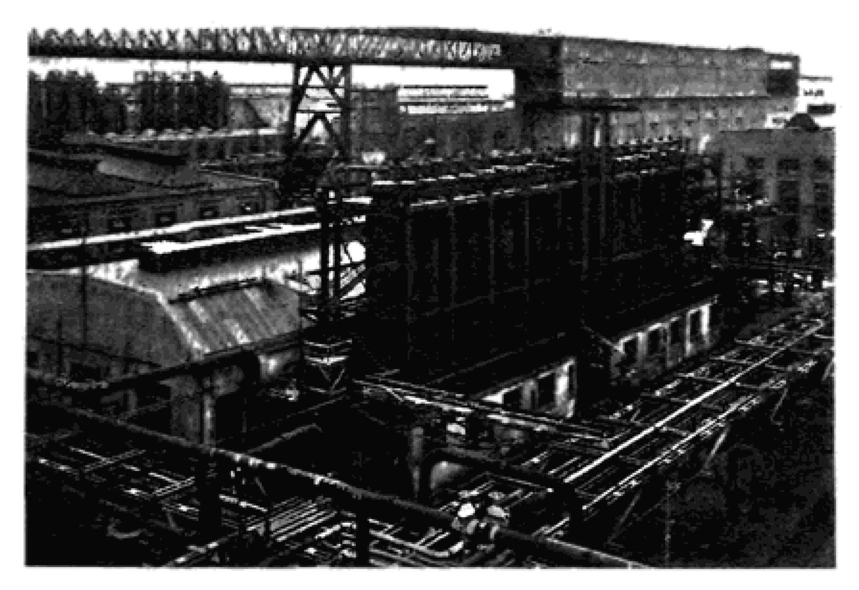


Abb. 132. Gasreinigung. Außenansicht.

Energie wiedergewonnen werden. Das frei gewordene Kohlendioxyd wird in Gasbehälter geleitet und findet zur Herstellung von Natriumbicarbonat, Ammonsulfat oder Harnstoff Verwendung. Beim Austritt aus den Türmen enthält das Gas noch etwa 1% CO_2.

d) Entfernung des Kohlenoxyds. Die Absorption der Reste des Kohlenoxyds erfolgt mittels ammoniakalischer Kupferlösungen (vgl. *D. R. P.* 254 344 [1910]; 279 954, 282 505 [1913]; 288 843, 288 450, 289 694 [1914]). Das auf 200 *Atm.* komprimierte Gas wird in den unteren Teil von Absorptionskolonnen geleitet, die mit RASCHIG-Ringen gefüllt sind, während von oben die unter dem gleichen Druck gehaltene ammoniakalische Kupferlösung herabrieselt. Das gewaschene Gas durchströmt Abscheider behufs Zurückhaltung der mitgerissenen Flüssigkeit und wird dann in weiteren Türmen mit Natronlauge gewaschen, um die letzten Anteile von Kohlendioxyd zu entfernen. Die Türme sind geschmiedete Stahlrohre von 12 *m* Länge, 80 *cm* äußerem Durchmesser und 12 *cm* Wandstärke (s. Abb. 133). Die zur

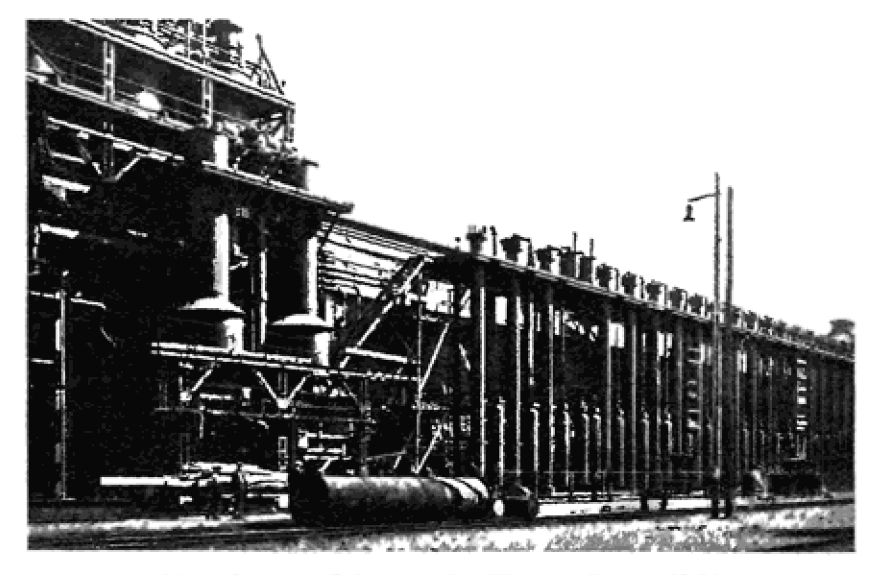


Abb. 133. Anlage zur Reinigung des Wasserstoffs von Kohlenoxyd.

Absorption des Kohlenoxyds benutzte Kupferlösung wird nach dem Entspannen einer Regenerieranlage zugeführt, in welcher das gelöste Kohlenoxyd durch Erwärmen im Vakuum wieder ausgetrieben wird.

e) Weitere Verbesserungen des *BASF*-Verfahrens zur Wasserstoffgewinnung. Es versteht sich, daß das vorstehend beschriebene Verfahren keinen Abschluß bedeutet. Vielmehr wird an seiner weiteren technischen und wirtschaftlichen Ausgestaltung dauernd gearbeitet. Es ist z. B. gelungen, den Dampfverbrauch bei der katalytischen Oxydation des Kohlenoxyds sehr stark zu reduzieren. Ein wesentlicher Fortschritt ist in den letzten Jahren bei der Wassergaserzeugung erzielt worden. Während das Wassergas in Oppau und Leuna bisher wie üblich aus Steinkohlenkoks gewonnen wurde, kann man es jetzt direkt aus Braunkohle herstellen. Das von FR. WINKLER ausgearbeitete Verfahren, das insbesondere für im Braunkohlengebiet liegende Werke von großer Bedeutung zu werden verspricht, beruht darauf, daß die getrocknete Rohkohle bzw. Grude feinkörnig durch das Vergasungsmittel in ständig wirbelnder Bewegung erhalten wird. Infolge des flüssigkeitsähnlichen Zustandes, den die Kohle unter den Arbeitsbedingungen annimmt, vermischt sich das frisch eingeführte Gut sogleich weitgehend mit der glühenden Kohle. Die hohe Temperatur der den Gaserzeuger verlassenden Gase wird benutzt.

um die Rohbraunkohle vor der Einführung in den Gaserzeuger bis auf 10% Wassergehalt zu trocknen, wobei sie in feine Körner zerfällt (*D. R. P.* 437 970 [1922], 438 843 [1924]; ferner Vortrag von C. KRAUCH, *Stahl u. Eisen* 47, 1120 [1927]). Die Leistung eines solchen Gaserzeugers, welcher sowohl auf Wassergas wie auf Generatorgas arbeiten kann, ist sehr hoch; bei 12 m^2 Schachtquerschnitt z. B. können zur Erzeugung von Generatorgas in 24^h 750 *t* Rohbraunkohle durchgesetzt werden. Beim Arbeiten auf Wassergas fällt während des Heißblasens ein Gasgemisch an, das für den Betrieb von Gasmaschinen gut brauchbar ist.

2. Andere Verfahren der Wasserstoff- und Stickstoffherstellung und -Reinigung.

Die Kokereigase, welche etwa 45–50% Wasserstoff enthalten, sind in Deutschland bisher nur in kleinem Maßstabe als Wasserstoffquelle verwendet worden. Angeregt durch das *D. R. P.* 301 984 [1914] von BRONN hat die GESELLSCHAFT FÜR LINDES EISMASCHINEN ein Verfahren zur Gewinnung von Wasserstoff durch fraktionierte Kondensation entwickelt. Das Koksofengas wird auf etwa 10 *Atm.* komprimiert, einer Druckwasserwäsche unterworfen, wodurch es vom größten Teil der Kohlensäure sowie von den Resten anderer Verunreinigungen, wie Benzol und Acetylen, befreit wird. Die letzten Anteile Kohlendioxyd werden in einer anschließenden Wäsche mit Natronlauge entfernt. Nach einer Gegenstrom-Vorkühlung mit flüssigem Ammoniak gelangt das auf -40^0 bis -50^0 gekühlte Gas in den eigentlichen Tiefkühler. Hier werden, ebenfalls im Gegenstrom, mit Hilfe der Verdampfungswärme von flüssigem Stickstoff alle Bestandteile des Koksofengases außer dem Wasserstoff größtenteils verflüssigt. Dieser wird durch Berieselung mit flüssigem Stickstoff von vorher noch nicht kondensierten Beimengungen, vornehmlich Kohlenoxyd, weitgehend befreit. Der Stickstoff verdampft dabei insoweit, daß ein Gasgemisch von 3 *Vol.-Tl.* Wasserstoff und 1 Tl. Stickstoff erhalten wird. Dieses Gemisch verläßt den Tiefkühler unter einem Druck von etwa 10 *Atm.* und soll direkt ohne weitere Reinigung für die Ammoniaksynthese verwendbar sein (vgl. BORCHARDT, *Gas- und Wasserfach* **1927** [564]).

Das Verfahren ist von LINDE zunächst in einer kleinen Ammoniakfabrik auf der Zeche OUGRÉE-MARIHAYE in Belgien zur Anwendung gebracht worden. 1927 ist es auf der im Bau befindlichen Anlage der Zeche „MONT CENIS“ in Sodingen eingerichtet worden.

Im französischen Zechengebiet dienen die Kokereigase bereits seit einer Reihe von Jahren als Wasserstoffquelle für den CLAUDE-Prozeß. Die Gewinnung des reinen Wasserstoffs aus dem Gasgemisch geschieht nach Patenten der SOCIÉTÉ L'AIR LIQUIDE (CLAUDE) in einer dem LINDE-Verfahren verwandten Weise ebenfalls durch fraktionierte Tiefkühlung (*F. P.* 541 647 [1921]; 562 216 [1922]; 574 668 [1923]; 577 343 [1923]; *E. P.* 238 175 [1924]) (s. Teil *D*, S. 403).

Die andern in jüngster Zeit in technischem Maßstabe durchgeführten Verfahren von CASALE und FAUSER (s. u.) verwenden in den Werken, die sich auf billige Wasserkräfte stützen, Elektrolytwasserstoff. Von den zahlreichen vorgeschlagenen Konstruktionen (s. auch Wasserstoff) ist neben der KNOWLES-Zelle, die unter anderm in Bussi (Italien) arbeitet, besonders die von FAUSER konstruierte Zelle zur Anwendung gekommen (*F. P.* 605 125 [1925], Abb. 134). Jede der relativ hohen Elektroden *D* besteht aus zwei parallelen Eisenblechen und ist mit einem Sack aus Asbesttuch umhüllt, so daß sich zwischen 2 Elektroden ein doppeltes Diaphragma *H* befindet. Dadurch wird ein Vermischen des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff bei Störungen weitgehend verhindert. Der Wasserstoff ist infolge dieser Konstruktion besonders rein (etwa 99,9% bei allen Belastungen). Um die bei der Höhe der Elektroden besonders wichtige, gute Zirkulation des Elektrolyten (28%ige Kalilauge) zu sichern, hat FAUSER verschiedene Konstruktionen angegeben. Nach *F. P.* 551 302

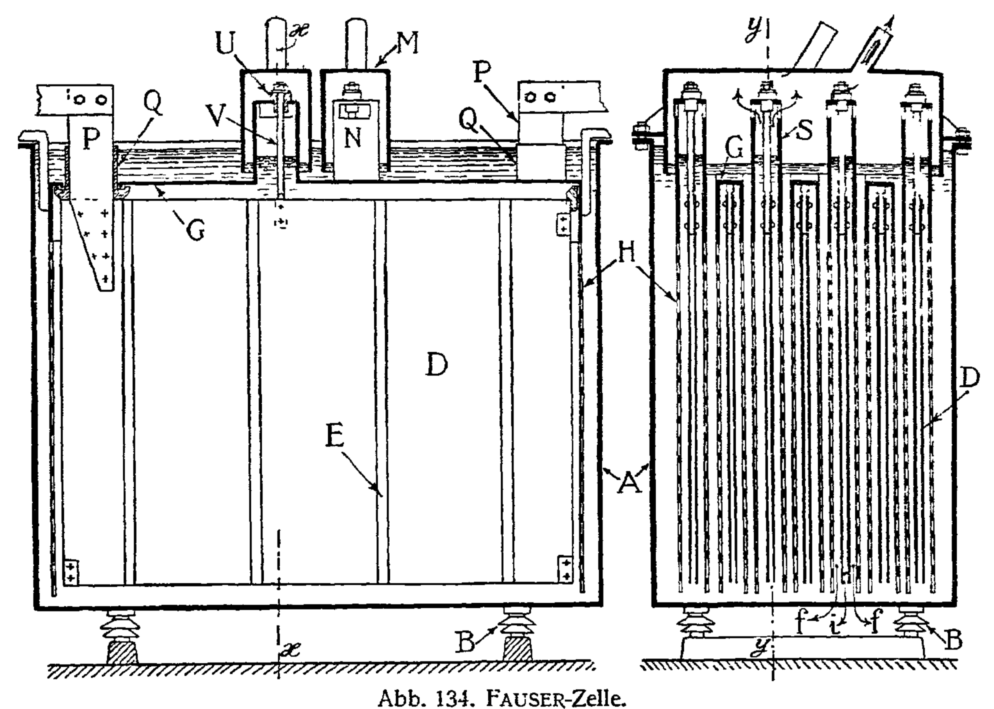


Abb. 134. FAUSER-Zelle.
A Eisernes Elektrolysiergefäß; *B* Isolatoren; *D* Elektroden; *E* Rillen; *f* Raum zwischen Elektrode und Asbest; *G* Glocke; *H* Asbestsack; *ι* Raum zwischen den Elektrodenplatten; *M* Gassammelleitung; *N* Befestigung der Elektroden; *P* Stromzuführung; *Q* Isoliermanschette; *S* Gasaustritt; *U* Isolierscheibe aus Ebonit; *V* Elektrodenhalter.

[1922] besteht jede Elektrode aus zwei benachbarten Sätzen von jalousieartig übereinander angeordneten Blechstreifen. Neuerdings verwendet FAUSER, wie grundsätzlich vor ihm schon andere Konstrukteure (z. B. MUELLER, UNIVERSAL OXYGEN CO., *D. R. P.* 341 153 [1916]), bei jeder Elektrode zwei parallele Eisenbleche (vgl. Abb. 134). Die Gasentwicklung erfolgt einseitig bei *f* zwischen Elektrode und Diaphragma. Die aufsteigenden Gasblasen erzeugen hier gegenüber dem Raum *i*, der nicht an der Elektrolyse teilnimmt, eine erheblich geringere Dichte des Elektrolyten und dadurch eine lebhafte Zirkulation der Lauge.

In Amerika sind, vorwiegend in Anlehnung an Chlorfabriken, einige kleinere Anlagen entstanden, in denen mit Hilfe des als Nebenprodukt anfallenden Wasserstoffs Ammoniak hergestellt wird (MATHIESON ALKALI CO.).

Endlich sei noch ein von LILJENROTH ausgearbeitetes, von der *I. G.* Farbenindustrie übernommenes Verfahren erwähnt, welches Wasserstoff durch Einwirkung von Wasserdampf auf Phosphor oder Phosphide erzeugt, z. B. nach der Gleichung

$$P_4 + 10\,H_2O = P_4O_{10} + 10\,H_2$$

(*D. R. P.* 406 411 [1923]; 409 344 [1924]; 431 504 [1924]; 444 797 [1925]; *F. P.* 621 625 [1926]; *Schw. P.* 121 805 [1926]). Diesem Verfahren dürfte besondere Bedeutung zukommen, da es erlaubt, bei der Fabrikation der zur Herstellung von Mischdüngern wichtigen Phosphorsäure, Wasserstoff als Nebenprodukt zu gewinnen.

Die vorher erwähnten Herstellungsmethoden des Wasserstoffs verteilen sich auf die Weltproduktion an synthetischem Ammoniak nach einer Aufstellung von ERNST und SHERMAN (*Journ. Ind. engin. Chem.* **1927**, 196) wie folgt:

Wassergas-Kontakt-Verfahren	70%	Koksofengaszerlegung	12%
Elektrolyt-Wasserstoff	15%	Nebenprodukt	3%

Der Gewinnung und Reinigung des Stickstoffs kommt in Anbetracht seiner leichten Zugänglichkeit bilanzmäßig eine weit geringere Bedeutung zu. Neben dem von der *BASF* eingeführten Generatorverfahren wird der Luftstickstoff vorwiegend

durch fraktionierte Verflüssigung der Luft (CLAUDE und LINDE) oder durch Verbrennung mit Wasserstoff (CASALE und FAUSER) isoliert. Der Vorschlag von CASALE, den Wasserstoffüberschuß bei der Luftverbrennung so hoch zu bemessen, daß sofort das zur Ammoniaksynthese geeignete Gasgemisch von 1 Tl. Stickstoff und 3 Tl. Wasserstoff erzeugt wird (*F. P.* 518 355 [1920]), ist nicht neu, sondern bereits 1912 im *A. P.* 1 386 760 der *BASF* beschrieben worden.

FAUSER verwendet in der Meraner Anlage (s. Abschnitt *D*, S. 407) zur Gewinnung des reinen Stickstoffs nach dieser Methode das Restgas der Ammoniakoxydation, weil dieses wesentlich weniger Sauerstoff enthält als Luft (*A. P.* 1 487 647 [1922]).

C. *Theorie der Ammoniakkatalyse*[1].

Theoretische Vorstellungen über die der katalytischen Synthese des NH_3 aus den Elementen zugrunde liegenden Vorgänge wurden zwar schon vielfach entwickelt, haben aber noch zu keiner restlos befriedigenden Klärung geführt, geschweige denn zu einer quantitativ durchgeführten, vom Experiment bestätigten Darstellung des Mechanismus des katalytischen Prozesses oder zu einer exakten Interpretation der Zusammenhänge zwischen Wirksamkeit und chemischer Zusammensetzung der Katalysatoren. Es sind jedoch neben vielen, mehr qualitativ durchgeführten Anschauungen auch zahlreiche Ansätze dazu vorhanden, von verschiedenen Seiten her in dieses noch dunkle Gebiet einzudringen und Gesetzmäßigkeiten aufzufinden, welche der Lösung des Gesamtproblems entgegenführen.

Entsprechend der Art dieser Methoden kann man mehrere Gruppen von Arbeitsgebieten unterscheiden, zwischen denen freilich enge wechselseitige Beziehungen bestehen. Im Anschluß an eine gedrängte Übersicht über diese Untersuchungen soll eine knappe Zusammenstellung der heute als gesichert zu betrachtenden Ergebnisse folgen.

I. Gleichgewichte. Hier kann im wesentlichen auf das im Bd. I, S. 369, Gesagte verwiesen werden. In folgender Tabelle sind die Gleichgewichtskonzentrationen des NH_3 in Prozenten angegeben, wie sie aus $N_2 + 3H_2$-Gemischen erhalten werden (z. T. mit reduziertem Fe_2O_3 unter Zusatz von K_2O und Al_2O_3). Die Tabelle ist PASCAL, Synthèses industrielles, S. 22/23, entnommen, u. zw. sind die Zahlen entweder von HABER nach seinen Messungen berechnet (*Ztschr. Elektrochem.* 20, 597 [1914]) oder von LARSON (*Journ. Amer. chem. Soc.* 46, 367 [1924]) experimentell bestimmt. Die Zahlen stimmen nicht völlig überein mit den von CLAUDE, Abb. 137, S. 402, angegebenen Werten.

Temperatur in °C	1	100	200	300	600	1000
	Atm.					
200	15,3	80.6	85,8	89,9	95,4	98,3
300	2,2	52,1	62,8	71,0	84,2	92,55
400	0,44	25,1	36,3	47,0	65,2	79,8
500	0,129	10,4	17,6	26,4	42,15	57,5
550	0,077	6,7	11,9	19,1	31,6	41,2
600	0,049	4,5	8,25	13,8	23,1	31,4
700	0,0223	2,14	4,1	7,28	12,6	12,9
800	0,0117	1,15	2,24	—	—	—
900	0,0069	0,68	1,34	—	—	—
1000	0,0044	0,44	0,87	—	—	—

MAXTED (*Journ. chem. Soc. London* **113**, 168, 386 [1918], **115**, 113 [1919]) führt auf Grund einer Extrapolation der HABERschen Werte für die spezifischen Wärmen des Ammoniaks auf das Gebiet sehr hoher Temperaturen aus, daß im Bereich von etwa 2000° an aufwärts die Bildung von Ammoniak endotherm wird und damit die Gleichgewichtswerte des Ammoniaks in diesem Temperaturgebiet wieder ansteigen. Er sieht eine experimentelle Stütze hierfür in der Bildung erheblicher Ammoniakmengen bei der Explosion von $N_2 + 3H_2$-Knallgasgemischen. Einer genaueren kritischen Prüfung haben diese Resultate jedoch nicht standhalten können. TOMINAGA (*Ztschr. Elektrochem.* **30**, 528 [1924]) sowie MOLDENHAUER (*Chem.-Ztg.* 48, 73 [1924]) haben nachgewiesen, daß bei der von MAXTED gewählten Versuchsanordnung Stickoxyde entstehen, die durch weitere Reduktion erst in Ammoniak übergehen. Es handelt sich hierbei also nicht um ein Gleichgewicht zwischen N_2, H_2 und NH_3, sondern zwischen N_2, H_2, O_2 und NH_3, NO und H_2O[2].

II. Reaktionsgeschwindigkeit thermischer Prozesse. Der Versuch, die Geschwindigkeitswerte chemischer Reaktionen theoretisch abzuleiten, führt bekanntlich zu mannigfachen Schwierigkeiten, zu deren Überwindung schon verschiedene Annahmen über die Art des Energieaustausches

[1] Bearbeitet von W. FRANKENBURGER.

[2] Infolge der vom Verhalten der idealen Gase abweichenden Kompressibilität des NH_3 verschieben sich die Gleichgewichtswerte im Gebiet höherer Drucke (100–1000 *Atm.*) gegenüber HABERS Werten zugunsten des NH_3 (vgl. LARSON und DODGE, *Journ. Amer. chem Soc.* 45, 2918 [1923]; 46, 367 [1924]; GILLESPIE, ebenda 48, 28 [1926]).

zwischen reagierenden Molekeln vorgeschlagen wurden; es sei hier nur auf die rein mechanischen „Stoßtheorien“ einerseits, die „Strahlungstheorien“ andererseits verwiesen.

Allen neueren Arbeiten über die Theorie der katalytischen NH_3-Synthese liegt die mechanische Deutung des Reaktionsmechanismus sowie die Annahme einer Bildung von „Zwischenverbindungen“ auf dem Weg: Anfangssystem → Endsystem zugrunde; mit der Strahlungshypothese u. s. w. arbeitende Deutungen für diese Reaktion werden nicht versucht, sondern es wird allgemein die Grenzfläche Katalysator-Gasraum als eigentliches Reaktionsgebiet betrachtet. Die Wege, welche zur Aufklärung der dort sich abspielenden Vorgänge beschritten werden, sind:

1. Studium der Kontaktsubstanzen, besonders ihrer Oberfläche, ihrer Aktivierungs- und Vergiftungsmöglichkeiten nach verschiedenen Methoden.
2. Messendes Studium der Reaktionskinetik, vor allem des NH_3-Zerfalles an verschiedenen Kontakten.
3. Messung der Adsorption der Reaktionsgase an den Kontaktsubstanzen.
4. Versuche zur Erfassung der entstehenden „Zwischenverbindungen“.
5. Reaktionskinetische Messungen verwandter Reaktionen des elementaren N_2.
6. Versuche zur Synthese des NH_3 aus den Elementen auf nicht rein thermischem Wege und Rückschlüsse hieraus auf den katalytischen Prozeß.
7. Molekular- und atomtheoretische Betrachtungen der Reaktionspartner und Katalysatoren.

Zu 1. Struktur der Katalysatoren: Nach den ersten Arbeiten von HABER über die für die NH_3-Synthese geeignetsten Kontakte wurde durch ausgedehnte systematische Untersuchungen von seiten der *BASF*[1] — die später unter andern von Mitarbeitern des FIXED NITROGEN RESEARCH LABORATORIUMS in Washington[2] wieder aufgenommen wurden — die spezifische Wirkung von „Aktivatoren“ (förderlichen Begleitsubstanzen) auf die Kontaktsubstanzen, insbesondere das Eisen, sowie die Existenz von Kontaktgiften, wie Schwefel, und der Einfluß der physikalischen Beschaffenheit auf die Kontaktwirkung festgestellt; im einzelnen wurde ferner konstatiert, daß typische Hydrierungskontakte für sich allein nicht wirken[3], hingegen in Kombination mit Stoffen, denen eine gewisse Affinität zum N_2 zuzuschreiben ist (z. B. *Ni* allein unwirksam, *Mo/Ni*-Kombination hingegen gut geeignet), so daß MITTASCH hieraus den Schluß zog, daß eine Aktivierung des H_2-Moleküls allein noch nicht für das Zustandekommen der katalytischen NH_3-Bildung genügt. Der die Wirksamkeit der Kontakte steigernde und erhaltende Einfluß der „Aktivatoren“ wurde in zahlreichen Versuchen geprüft[4].

Das für die technische Synthese so wichtige System Fe/Al_2O_3 wurde nach röntgenographischen Methoden untersucht, um Aufschlüsse über die Zusammensetzung und Struktur dieses aktivierten Kontaktes zu erhalten. Sowohl Röntgenogramme, die im FORSCHUNGSLABORATORIUM OPPAU (BRILL) aufgenommen wurden, als auch solche, die in unabhängig davon später ausgeführten Untersuchungen von RALPH W. G. WYCKOFF und E. D. CRITTENDEN (*Journ. Amer. chem. Soc.* **47**, 2866 [1925]) beschrieben sind, erweisen, daß das im Kontakt vorhandene Eisen die Struktur von α-Eisen besitzt, und daß, wie in der *BASF* von BOSCH und MITTASCH von vornherein angenommen wurde, das zugesetzte Al_2O_3 in hochdisperser Form in diesem α-Eisen verteilt ist, vermutlich als spinellartige Verbindung Al_2FeO_4 gebunden, die bei dem zur Herstellung des *Fe*-Kontaktes nötigen Reduktionsprozeß $Fe_3O_4 + 4H_2 \rightarrow 3Fe + 4H_2O$ in feinster Verteilung innerhalb des *Fe* unverändert bestehen bleibt und so ein Gerüst bildet, welches ein „Auswachsen“ der beim Reduktionsprozeß entstehenden zahlreichen α-*Fe*-Kryställchen verhindert und sie vor der beim Fehlen dieses „Gerüstes“ rasch eintretenden Sinterung und damit verknüpften Verkleinerung der Gesamtoberfläche bewahrt. Anscheinend erschöpft sich aber die spezifische Wirkung der Aktivatoren nicht in dieser rein quantitativ wirkenden Erzielung und Erhaltung einer ausgedehnten Oberfläche der Kontaktsubstanz[5], offenbar begünstigen sie auch noch die Entstehung und Fixierung besonders „aktiver Stellen“ des Katalysators.

Auf das Vorhandensein und die Möglichkeit einer hervorstechenden Wirkung derartiger „aktiver Stellen“ wurde schon früher auf Grund mehr qualitativer Überlegungen hingewiesen; es ist ein Verdienst neuerer, inbesondere angelsächsischer Arbeiten[6], diese Auffassung erneut in den Vordergrund gestellt und mit reichem, experimentellem Material die Tatsache belegt zu haben, daß bei vielen kata-

[1] Zum Teil in Patenten niedergelegt (s. Teil *I*, S. 420; vgl. auch *B.* **59**, 13 B [1926]).

[2] Vgl. die Untersuchungen von A. T. LARSON und A. P. BROOKS (*Ind. engin. Chem.* **18**, 1305 [1926]) über die relative Wirksamkeit von *Fe, Co, Ni, W, Mo* und *Fe/Mo*-Gemischen als Kontaktsubstanzen, sowie über die relative Aktivierungsfähigkeit von Oxyden des *Al, Si, Zr, Tl* und *Co* mit und ohne K_2O auf Eisen; weiterhin eine Arbeit von J. A. ALMQUIST und E. D. CRITTENDEN (*Ind. engin. Chem.* **18**, 1307 [1926]) über die Abhängigkeit der Wirksamkeit der Eisenkontakte von ihrer Herstellung und der Art der Aktivatoren.

[3] S. auch Fußnote [1].

[4] Allem Anschein nach kann die Tatsache der Aktivierung (bzw. auch wechselseitigen Aktivierung) in Zwei- und Mehrstoffkatalysatoren verschiedener Art ungleiche Gründe haben; die Fälle Eisen-Tonerde, Nickel-Molybdän, Osmium-Alkali können darnach als Beispiele typisch verschiedener Aktivierungsformen (etwa mehr „physikalisch“ oder mehr „chemisch“ u. s. w.) erscheinen.

[5] Vgl. z. B. RUSSEL und H. S. TAYLOR, *Journ. physical. Chem.* **29**, 1325 [1925].

[6] Vgl. z. B. LANGMUIR, *Journ. Amer. chem. Soc.* **40**, 1361 [1918]; *Trans. Faraday Soc.* **17**, 618 [1922]. — H. S. TAYLOR, *Journ. physical. Chem.* **28**, 921 [1924], **30**, 145 — KISTIAKOWSKY, ebenda **30**, 1356 [1926]; *Proceed. Roy. Soc. London* (A) **108**, 105 [1925]; ebenda (A) **113**, 77 [1926]; *Ztschr. physikal. Chem.* **125**, 341 [1927]. — O. SCHMIDT, *Ztschr. physikal Chem.* **118**, 193 [1925]. — GAUGER und TAYLOR, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **45**, 920 [1923]. — PEASE, ebenda **45**, 2296 [1923]. — HIRST und RIDEAL, *Journ. chem. Soc London* **125**, 685 [1924]. — ARMSTRONG und HILDITCH, *Proceed. Roy. Soc. London* (A) **108**, 111 [1925]. — FRYLING, *Journ. physical. Chem.* **30**, 818 [1926]. — G. B. KISTIAKOWSKY, *Proceed. Nat. Acad. Sciences*, Washington **13**, 1—4.

tischen Reaktionen nur ein sehr kleiner Bruchteil der Gesamtoberfläche des Kontaktmaterials wirksam ist, daß die Erzielung der „aktiven Stellen" bei chemisch identisch zusammengesetzten Katalysatoren ausschlaggebend von ihrer physikalischen Oberflächengestaltung abhängt[1], und daß sich auf diese Erscheinung die spezifische Adsorptionsfähigkeit der Kontakte für verschiedene Gase, die quantitative Deutung der Vergiftungseffekte[2] und der wirkungssteigernde Einfluß der Aktivatoren[3] zurückführen läßt. Eine Erörterung der einschlägigen, für die verschiedensten Reaktionen und Katalysatoren durchgeführten Untersuchungen würde zu weit führen, wir beschränken uns auf eine Erwähnung der speziell für die NH_3-Synthese durchgeführten Arbeiten.

J. A. ALMQUIST und C. A. BLACK[4] studierten die vergiftende Wirkung von kleinsten Mengen Sauerstoff und Wasserdampf auf die Eisenkontakte und stellten fest, daß diese Stoffe als „reversible Gifte" wirken, d. h. daß nach ihrer Entfernung aus dem sonst reinen N_2 $3H_2$-Gemisch die Wirksamkeit der Kontakte wieder den Anfangswert erreicht, während andere (zuerst in der *BASF* als solche erkannte) Gifte wie z. B. *S*- und *P*-Verbindungen, *Hg*-Dampf u. s. w. die Kontaktwirkung in irreversibler Weise herabsetzen. Bei der Zufügung sehr kleiner, definierter O_2-Mengen zum sonst reinen Reaktionsgas büßen die Kontakte ihre katalytische Wirkung bis zu einem konstanten Endwert ein, der – gemessen an der erreichbaren NH_3-Konzentration – umso tiefer liegt, je höher der O_2-Gehalt der Reaktionsgase ist Diese Giftwirkung ist von der Bildung geringer Mengen von Eisenoxyd begleitet, dessen Menge bei den aktivsten Kontakten am größten ist; O_2 und- H_2O-Dampf wirken analog. Eine kritische Betrachtuug dieser Ergebnisse[5] führt zu der Deutung, daß aktive *Fe*-Atome verschiedenen Grades freier Energie, d. h. verschiedener Ungesättigtheit gegenüber den „normalen" Atomen der *Fe*-Oberfläche an der Katalysatorgrenzfläche vorhanden sind. Sowohl die katalytische Wirksamkeit bei der NH_3-Synthese als auch die Oxydbildung mit H_2O-Dampf geringen Partialdrucks, der unter den betreffenden Versuchsbedingungen noch keine Oxydation von normalem, massivem *Fe* bewirkt, ist solchen „aktiven" *Fe*-Atomen zuzuschreiben. Aus dem Betrage der Oxydbildung ergibt sich, daß der Bruchteil der aktiven Atome bei reinem *Fe* etwa $^1/_{2000}$, bei mit Al_2O_3 und K_2O aktiviertem *Fe* etwa $^{1}/_{200}$ beträgt, so daß der Haupteffekt jener Zusätze in der Erhöhung der relativen Zahl katalytisch wirksamer Atome der Oberfläche zu bestehen scheint; aus der Verschiebung des Gleichgewichtes $^3/_4\,Fe + H_2O = {}^1/_4\,Fe_3O_4 + H_2$ bei der Oxydation der „aktiven" *Fe*-Atome gegenüber der Oxydation „normalen" Eisens ergibt sich für erstere gegenüber letzterem ein Überschuß von etwa 11 000 bis 13 000 *cal.* freier Energie pro Grammatom.

Die Vorstellungen, welche sich die verschiedenen Forscher über das Wesen derart „aktiver", auch an anderen Kontaktsubstanzen nachgewiesener Oberflächenatome machen, sind etwa folgende: nach H. S. TAYLOR[6] handelt es sich um exponiert aus den Krystallgitterebenen der Oberfläche herausragende Atome, eine Ansicht, die auch O. SCHMIDT[7] im wesentlichen teilt; LANGMUIR[8] und vor allem CONSTABLE[9] diskutieren, letzterer auf Grund seiner ausgedehnten Untersuchungen an *Cu*-Kontakten, die Möglichkeit, daß solche Atome besonders „aktiv" sind, welche bestimmten, selten auftretenden Krystallgitter-Netzebenen der Oberfläche angehören. ALMQUIST[10] denkt an eine Gruppierung der aktiven Atome, die zwischen derjenigen liegt, welche die *Fe*-Atome vor der Reduktion des Kontaktes im Oxydgitter des Magnetits (Fe_3O_4) besaßen, und derjenigen des entstehenden α-Eisens; eine ähnliche Ansicht wird auch von R. WIETZEL vertreten. ARMSTRONG und HILDITCH[11] nehmen sogar an, daß die „aktiven Atome" bei ihrer katalytischen Betätigung sich als Einzelatome vom Grundmaterial völlig ablösen und als „freie Atome" wirken; wenigstens soll dies bei den zu Hydrierungszwecken verwendeten *Ni*-Kontakten der Fall sein[12]. So sichergestellt Vorhandensein und maßgebender Einfluß der „aktiven Stellen" der Eisenkontakte auch erscheinen, so wenig läßt sich heute schon unserer Meinung nach eine Entscheidung zwischen diesen einzelnen Annahmen treffen; allerdings dürfte die letztgenannte – wenigstens für die Vorgänge bei der NH_3-Synthese – nicht zutreffend sein.

In dieser, die Eigenschaften der Ammoniak- und besonders der Eisenkatalysatoren betreffenden Zusammenstellung sollen auch die Thermioneneffekte nicht unerwähnt bleiben, die C. H. KUNSMAN[13] vom FIXED NITROGEN RESEARCH LABORATORIUM an diesen Substanzen nachgewiesen hat, wenn sie auch mit der katalytischen Wirksamkeit der Kontakte in keinem unmittelbaren Zusammenhang

---

[1] Vgl. z. B. CONSTABLE, *Proceed. Roy. Soc. London* (A) **107**, 270, 279 [1925]; (A) **110**, 283 [1926]; *Nature* **116**, 278 [1925]; **117**, 230 [1926].

[2] Vgl. z. B. MAXTED, *Journ. chem. Soc. London* **115**, 1050 [1919]; **117**, 1280, 1501 [1920]; **119**, 225, 1280 [1921], **121**, 1760 [1922]. – VAVON und HUSSON, *Compt. rend. Acad. Sciences* **175**, 277 [1922]. – KUBOTA und YOSHIKAWA, *Scient. Papers Inst. physical chem. Ros. Japan* **3**, 223 [1925]. – REASE und STOWART, *Journ. Amer. chem. Soc.* **27**, 1235 [1925].

[3] Über eine andersartige Auffassung der Aktivatorenwirkung vgl. z. B. S. 389 unten.

[4] *Journ. Amer. chem. Soc.* **48**, 2814 [1926].

[5] J. A. ALMQUIST, *Journ. Amer. chem. Soc.* **48**, 2820 [1926].

[6] l. c.

[7] *Ztschr. physikal. Chem.* **118**, 193 [1925].

[8] *Journ. Amer. chem. Soc.* **40**, 1361 [1918]; *Trans. Faraday Soc.* **17**, 618 [1922].

[9] *Proceed. Roy. Soc. London* (A) **107**, 270, 279 [1925]; **110** (A), 283 [1926]; *Nature* **116**, 278 [1925]; **117**, 230 [1926].

[10] l. c.

[11] *Proceed. Roy. Soc. London* (A) **108**, 111 [1925]; vgl. auch FRYLING, *Journ. physical Chem.* **30**, 818 [1926].

[12] Vgl. auch für *Pt*: HULETT und BERGER, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **26**, 1513 [1904]. HOLBORN und HENNING, *Sitzungsber. Berl. Akad.* **1902**, 936; **1903**, 245.

[13] *Science* **62**, 269 [1925]; *Journ. physical Chem.* **30**, 525 [1926]; *Journ. Franklin Inst.* **203**, 635 [1927].

stehen dürften. Es zeigte sich, daß die aus einem Gemisch von Fe_2O_3 und 1% Al_2O_3 sowie 1 eines Alkali- bzw. Erdalkalioxydes zusammengeschmolzenen und dann reduzierten Kontaktmassen bei etwa 400—1070° einen relativ starken, konstanten Strom positiver Ionen emittieren (Schaltung des gepulverten, erhitzten Kontakts als Anode eines Entladungsgefäßes und „Absaugen" der emittierten Ionen mittels elektrischen Feldes), die sich bei der Untersuchung im Massenspektrographen[1] als positiv geladene Alkali- bzw. Erdalkaliionen erwiesen. Diese Emission übertrifft die normale Emission geladener Massenteilchen, wie sie bei erhitzten Salzen u. s. w. auftritt[2], erheblich an Stärke und ist bei gegebener Temperatur für die Ionen geringster Ionisierungsspannung — die Cs^+-Ionen — am intensivsten, für die Erdalkaliionen, z. B. Ca^+-Ionen, am schwächsten. Die Temperaturabhängigkeit des Emissionsstromes ist die für derartige Erscheinungen normale der RICHARDSONschen Gleichung. Es handelt sich allem Anschein nach um einen durch zur Kontaktoberfläche nachdiffundierende Alkali- bzw. Erdalkaliionen gespeisten Verdampfungsprozeß[3] des Alkali- bzw. Erdalkalimetalls aus der Katalysatoroberfläche, wobei die Elektronenaffinität der umgebenden Kontaktsubstanz die Ionisierungsspannung der verdampfenden Atome derart überwiegt, daß diese unter Zurücklassung ihres Valenzelektrons in Form positiver Ionen emittiert werden; dies geht auch in quantitativer Beziehung daraus hervor, daß die aus der RICHARDSONschen Gleichung erschlossenen Werte für die Austrittsarbeit von Elektronen aus der Kontaktsubstanz erheblich höher sind als die Ablösungsarbeit der Valenzelektronen von den verdampfenden Metallatomen. Ein strenger Parallelismus zwischen dieser Erscheinung und der Aktivität der Kontakte für die NH_3-Synthese besteht nicht, da z. B. das Hinzufügen von Alkalioxyd allein zum Eisenkontakt ohne gleichzeitige Beigabe von Al_2O_3 keine wesentlich aktivierende Wirkung[4] für die Katalyse, hingegen eine kräftige Ionenemission verursacht, während andererseits Tonerde allein schon sehr stark aktiviert. Immerhin scheint auch diese Beobachtung im Hinblick auf den Mangel an näheren Kenntnissen über das Wesen der Eisenkontakte erwähnenswert.

Zu 2. Reaktionskinetik. Die Kinetik der Reaktion $N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$ wurde bisher mittels dynamischer Methoden nach der Seite der Bildung, mittels statischer und dynamischer nach der Seite des Zerfalls des NH_3 hin studiert. Statische reaktionskinetische Studien über die NH_3-Bildung wurden offenbar deshalb nicht ausgeführt, weil unter den für die katalytische NH_3-Bildung nötigen Bedingungen die erreichbaren Gleichgewichtsbeträge relativ gering sind und außerdem zu befürchten ist, daß im ruhenden Gas die bevorzugte Adsorption des entstehenden NH_3 an der Kontaktoberfläche[5] eine baldige, durch das Tempo einer Austauschadsorption, bzw. eines Diffusionsvorganges, bedingte Verlangsamung[6], unter Umständen sogar den Stillstand der Reaktion bewirken wird. Man sieht bereits an diesem Umstande, daß die Geschwindigkeit des besonders interessierenden Vorganges, nämlich des Umsatzes der Gase an der Kontaktoberfläche, infolge des langsamen Verlaufes vorangehender oder folgender Vorgänge wie der Diffusion der Gase zum Kontakt und der Austauschadsorption zwischen Reaktionsprodukt und Frischgas an der Katalysatorgrenzfläche weitgehend verschleiert zu werden vermag[7] und vermutlich bei Anwendung der dynamischen Methode nur unter besonders vorteilhaft gewählten Versuchsbedingungen meßbar werden könnte. Auf diese Überlagerung der Geschwindigkeiten verschiedenartiger Vorgänge und die Schwierigkeit einer Zergliederung und Deutung der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten weist A. MITTASCH in einer Niederschrift von 1912 hin, in der reiches Versuchsmaterial über die Kinetik der dynamischen NH_3-Bildung bei verschiedenen Drucken, Strömungsgeschwindigkeiten, Temperaturen und an verschiedenen Kontaktsubstanzen gesammelt ist. Auch in den früheren Arbeiten von HABER finden sich zahlreiche Angaben solcher Art, die aber gleichfalls infolge der Kompliziertheit der sich abspielenden Vorgänge keine einfachen Rückschlüsse auf den Mechanismus der katalytischen Reaktion erlauben.

Etwas durchsichtiger dürften die Verhältnisse bei dem inversen Prozeß, der Zersetzung des NH_3 an Kontaktoberflächen, liegen, da in diesen Fällen eben wegen der starken Bevorzugung der Adsorption des NH_3 gegenüber derjenigen von N_2 und H_2 an den Kontaktflächen die Geschwindigkeiten des Hin- bzw. Abtransports der Ausgangs- bzw. Endprodukte zu und von der Kontaktfläche diejenige der Umsetzung in der Adsorptionsschicht in der Regel erheblich übertreffen dürften, so daß letztere als langsamster Vorgang geschwindigkeitsbestimmend und daher meßbar wird. Aus diesem Grunde ist offenbar die Reaktionskinetik des NH_3-Zerfalls, aus der umgekehrt dann auch Rückschlüsse auf die Kinetik der Bildung erlaubt sind, von verschiedenen Forschern mittels statischer und dynamischer Methoden geprüft worden. Der Nachweis oder gar die messende Verfolgung einer Zersetzung des NH_3 im Gasraum selbst ist bisher noch nicht gelungen, stets überwiegt die heterogene Reaktion, d. h. die Zersetzung an den „Wänden", den nichtkatalytischen Vor-

---

[1] H. BARTON, G. HARNWELL und H. KUNSMAN, *Phys. Review* **27**, 737 [1926].

[2] Die Messungen ergeben, daß bei etwa 730° der $1/2 \times 10^8$te Teil des K_2O zu K reduziert ist und als K^+Ionen verdampft.

[3] S. auch Fußnote [2].

[4] Vgl. z. B. J. A. ALMQUIST und E. D. CRITTENDEN, *Ind. engin. Chem.* **18**, 1307 [1926]; H. KUNSMAN, *Journ. Franklin Inst.* **203**, 635 [1927].

[5] H. S. TAYLOR und DEW, *Journ. physical Chem.* **31**, 277 [1927].

[6] Vgl. entsprechende Feststellungen durch F. HABER und Mitarbeiter (GREENWOOD und SCHLUMBERGER), *Ztschr. angew. Chem.* **27**, 476 [1914]. Analoge Verhältnisse der „Selbstvergiftung" einer Reaktion durch die Reaktionsprodukte sind eingehend in den Arbeiten von CONSTABLE, l. c., über die Dehydrierung von Alkoholen an *Cu*-Kontakten studiert; in diesem Fall „vergiften" die entstehenden Aldehyde die aktiven Stellen des Katalysators.

[7] Vgl. BODENSTEIN und FINK, *Ztschr. physikal. Chem.* **60**, 46 [1907].

gang, falls er überhaupt in nennenswertem Maße erfolgt[1]. Selbst bei der Wahl „indifferenten Materials“, wie z. B. von Porzellan für die Wände des Reaktionsgefäßes, ist dessen Kontaktwirkung ausschlaggebend. Hierbei ist oft das spurenhafte Vorhandensein eines „guten“ Katalysators von besonderer Wirkung; schon eine von PERMAN und ATKINSON[2] ausgeführte Messung der statischen Zerfallsgeschwindigkeit von NH_3 in Porzellanröhren deutet darauf hin; erwiesen wird dieser Einfluß durch dynamische Versuche von BODENSTEIN und SCHMIDT[3], die mit strömendem NH_3 in unglasierten Porzellanröhren arbeiten. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist, daß das bei Temperaturen zwischen 700 und 1000° nur in geringen Mengen am unglasierten Porzellan zerfallende NH_3 die im Porzellan enthaltenen geringen Mengen von Eisenverbindungen zum Metall reduziert, wodurch ein starker Anstieg der Zerfallsgeschwindigkeit bewirkt wird; die so vorgetäuschte „Autokatalyse“ läßt sich durch Verhinderung der *Fe*-Abscheidung mittels Zugabe von Wasserdampf, welcher Eisenoxyde bildet, oder von Chlorwasserstoff, der flüchtiges Eisenchlorid entstehen läßt, unterbinden. Die Geschwindigkeitswerte selbst werden in theoretischer Hinsicht in diesen Arbeiten nicht diskutiert.

Über die statische Zersetzung von NH_3 in erhitzten Quarzgefäßen s. BODENSTEIN und KRANENDIECK (NERNST-Festschrift **1912**, 99).

Neuere, ebenfalls statisch ausgeführte äußerst wichtige Untersuchungen über die Kinetik des NH_3-Zerfalles stammen aus dem HINSHELWOODschen Laboratorium[4]; es wurde die Zersetzung an erhitzten Quarzflächen[4], Platin-[4], Wolfram-[4] und Molybdän[5]-Drähten studiert.

Wolfram erwies sich hierbei als der wirksamste Kontakt der Zerfallsreaktion. Eisen wurde als Katalysator nicht untersucht. (Für die Ammoniaksynthese hat sich Wolfram praktisch nicht bewährt; es ist hier beispielsweise auch dem Molybdän und Osmium stark unterlegen.)

Eine sehr wesentliche weitere Bereicherung erfahren unsere Kenntnisse über die Kinetik des NH_3-Zerfalls durch eine neuere Arbeit von G. N. SCHWAB[6], in welcher der thermische Zersetzungsvorgang an erhitzten *Pt*- und *W*-Bändern im statischen System bei sehr niedrigen Ammoniakdrucken (Größenordnung einige Hundertstel *mm*) und Temperaturen von 1050—1157° untersucht wird. Für dieses Gebiet sehr niedriger Drucke erweisen die exakten, auch nach der mathematisch-reaktionskinetischen Seite hin durchsichtig behandelten Meßergebnisse von SCHWAB, daß die Spaltung des NH_3 an den Kontaktflächen direkt proportional der NH_3-Konzentration und umgekehrt proportional der Summe zweier Ausdrücke ist, von denen der eine der Konzentration des entstehenden bzw. zugefügten H_2, der andere der des entstehenden bzw. zugefügten N_2 proportional ist. Selbst zugefügtes Argon bewirkt eine derartige Hemmung der monomolekular ablaufenden Reaktionsgeschwindigkeit. Die theoretische Deutung der Resultate für die Zersetzung an beiden Metallen ist die, daß der NH_3-Zerfall in einer einmolekularen Adsorptionsschicht am Kontakt[7] erfolgt und daß hierbei eine Konkurrenz der NH_3-Molekeln einerseits, des H_2, N_2 oder auch des *Ar* andererseits um die „aktiven Stellen“ des Metalls stattfindet, wobei infolge des niedrigen Druckes der Reaktionsgase auch noch „aktive Stellen“ sich für die NH_3-Zersetzung betätigen können, welche bei höheren Drucken, z. B. den von HINSHELWOOD und BURK innegehaltenen Bedingungen, von den Zersetzungsprodukten bzw. den Fremdgasen ständig besetzt sind[8]. Macht man noch die weitere, auf Grund der TAYLORschen Messungen sehr wahrscheinliche Annahme[9], daß die aktiven Stellen in der Weise spezifisch verschieden sind, daß gewisse zur Adsorption des N_2, andere zu der des H_2 sich eignen und bei höheren Drucken und damit bewirkter Absättigung dieser spezifisch adsorptionsfähigen Stellen der hemmende Einfluß jener Gase für die Reaktion allmählich verschwindet, schließlich bei Absättigung aller aktiver Stellen auch mit NH_3 die Reaktion nullter Ordnung wird, so ist ein sinngemäßer, mit den bisherigen Anschauungen über Wesen und Wirkungsweise katalytischer Oberflächen völlig in Einklang stehender Anschluß der HINSHELWOODschen Ergebnisse an die SCHWABschen erreicht und außerdem der aus dem Verlauf der Adsorptionsgeschwindigkeitskurven notwendig sich ergebenden Folgerung Rechnung getragen, daß die Adsorptionskoeffizienten eines adsorbierten Gases, d. h. die Quotienten: $\frac{\text{Wahrscheinlichkeit des Hängenbleibens von auf das Adsorbens auftreffenden Molekeln}}{\text{Wahrscheinlichkeit der Verdampfung einer adsorbierten Molekel vom Adsorbens}}$, mit zunehmender Besetzungsdichte der für das betreffende Gas spezifisch wirksamen Stellen des Adsorbens abnehmen.

Eine von E. ELÖD und W. BANHOLZER[10] mittels der dynamischen Methode ausgeführte Untersuchung der katalytischen NH_3-Zersetzung an Glas, Tonscherben, Eisen, Tonerde und Kupfer ergibt den Beginn der Zersetzung bei etwa 700°, bestätigt die SCHMIDTschen Ergebnisse über den Einfluß

---

[1] Vgl. z. B. RAMSAY und YOUNG, *Journ. chem. Soc. London* **45**, 88 [1884]; WHITE und MELVILLE, *Journ. Amer. chem. Soc.* **27**, 373 [1905]; TAYLOR und DAWES, *Journ. Ind. engin. Chem.* **9**; 1106 [1917]; DAVIS und OLMSTEAD, ebenda **12**, 316 [1920].

[2] *Proceed. Roy. Soc. London* (A) **74**, 110 [1904].

[3] *Ztschr. angew. Chem.* **38**, 1146 [1925]; *Naturwiss.* **14**, 512 [1926]; vgl. auch THAN, *A.* **131**, 128 [1864].

[4] C. N. HINSHELWOOD und R. E. BURK, *Journ. Chem. Soc. London* **127**, 1105 [1925].

[5] R. E. BURK, *Proceed. National Acad. Sciences Washington* **13**, 67 [1927].

[6] *Ztschr. phys. Chem.* **128**, 161 [1927].

[7] LANGMUIR, *Journ. Amer. chem. Soc.* **38**, 2221 [1916]; **40**, 1361 [1918].

[8] Unserer Ansicht nach kommt unter Beibehaltung der sonstigen theoretischen, von SCHWAB gegebenen Deutung auch noch als Erklärung der Zerfallshemmung durch Zusatzgase die Möglichkeit in Betracht, daß diese in der durch die erörterte spezifische Adsorption am Kontakt gegebenen Konzentration in der Adsorptionsschicht Rückreaktionen mit Bruchstücken der zerfallenden NH_3-Molekeln bewirken können.

[9] SCHWAB, l. c., S. 177.

[10] *Ztschr. Elektrochem.* **32**, 555 [1926].

geringer Eisenmengen im Ton und stellt in Übereinstimmung mit den von anderen Autoren für Quarz, *Pt* u. s. w. gemachten Beobachtungen auch für Eisen einen hemmenden Einfluß zugefügten Wasserstoffs auf die Zersetzungsgeschwindigkeit des NH_3 fest; der Temperaturkoeffizient ist klein, aber von Zusätzen abhängig. Da ohne sehr weitgehende Variierung der Versuchsbedingungen noch nicht zu ersehen ist, ob in diesem Fall die Geschwindigkeit des NH_3-Zerfalls am Kontakt selbst oder diejenige der physikalischen Vorgänge des Zu- und Abtransports der Reaktionspartner zum bzw. vom Kontakt zur Messung gelangt, kann aus diesen Versuchen vorerst weiter nichts über die Theorie des katalytischen Zerfalls gefolgert werden.

Zusammenfassend kann aus den bisherigen reaktionskinetischen Daten über den NH_3-Zerfall an Metallflächen gefolgert werden, daß nur an einem kleinen Bruchteil der Gesamtoberfläche, den „aktiven Stellen", die Spaltung der NH_3-Molekeln zu erfolgen vermag, daß diese Stellen in hemmender Weise durch Fremdgase oder Zersetzungsprodukte des NH_3 blockiert sein können, wobei ihre mit zunehmendem Gasdruck allmählich erfolgende „Absättigung" sich bemerkbar macht, und daß ferner der Zerfall des NH_3 an den freien „aktiven Stellen" monomolekular, d. h. ohne Mitwirkung anderer NH_3-Molekeln, verläuft. Die dazu aufzuwendende Aktivierungswärme ist je nach der Art der verwendeten Kontaktsubstanz verschieden, mit steigender „Güte" der letzteren ist eine Abnahme des Wertes der Aktivierungswärmen zu verzeichnen; letztere sind aber stets bedeutend kleiner als der für den Zerfall einer NH_3-Molekel im Gasraum ohne Katalysatoren aufzuwendende Energiebetrag[1]. Insofern stehen die Ergebnisse sowohl mit den heutigen Anschauungen über die Natur katalytisch wirksamer Oberflächen als auch mit der Betrachtungsweise der Katalysatoren vom energetisch-statischen Standpunkt aus in Einklang.

Zu 3. Adsorption. Wie wir sehen, steht die Katalyse an heterogenen Grenzflächen mit den Adsorptionserscheinungen in engem Zusammenhang; die Adsorption der Reaktionspartner an den Kontakten scheint eine notwendige, jedoch nicht in allen Fällen hinreichende Vorbedingung zum Zustandekommen der Grenzflächenreaktionen zu sein. Man hat in dieser Beziehung schon wiederholt zwischen einer mehr physikalischen, durch Capillaritätskräfte, Oberflächenspannungen u. s. w. zu erklärenden Adsorption unterschieden[2], die anscheinend nur in einer Anlagerung der Molekeln der adsorbierten Substanz im unveränderten oder nur wenig veränderten Zustand an das Adsorbens besteht, und einer spezifischen „aktivierenden", oftmals nur an wenigen Stellen des Adsorbens erfolgenden Adsorption, bei der allem Anschein nach eine inneratomare Lockerung[3] oder elektrodynamische Verzerrung[4] der adsorbierten Molekeln Hand in Hand mit einer erheblichen Steigerung ihrer chemischen Reaktionsfähigkeit, einer „Bloßlegung ihrer empfindlichen Stellen", vor sich geht. Da außerdem die Kinetik der katalytischen Zersetzungserscheinungen, wie beschrieben, zur Ansicht führt, daß der katalytische Vorgang sich in einer Adsorptionsschicht abspielt, so ist zu erwarten, daß neben den erwähnten, mehr indirekt aus jenen Messungen gezogenen Folgerungen über die Adsorption der Reaktionspartner an den Kontaktsubstanzen auch direkte Adsorptionsmessungen brauchbares Material liefern werden. Die nichtspezifische, zu keiner Aktivierung führende Adsorption von N_2, H_2 und NH_3 an Adsorbentien, wie poröser Kohle[5], Kieselsäure u. s. w., interessiert in diesem Zusammenhange nicht, obwohl sie schon vielfach Gegenstand von Messungen war. Als vorläufige, orientierende Versuche sind zu nennen: 1. Die Angabe von JELLINEK[6], daß Eisen bei 870° beträchtliche Mengen von NH_3 zu lösen oder zu adsorbieren vermag. 2. Angaben von SIEVERTS[7] über die Lösung von N_2 in Eisen, vor allem in dem oberhalb 900° beständigen γ-Eisen; diese kommen für die Theorie der NH_3-Katalyse weniger in Betracht, da bei letzterer das α-Eisen als Kontaktsubstanz wirkt; vielleicht kann die anscheinende, durch Reversibilität gekennzeichnete Lösung auch als Adsorption des N_2 an den Krystallitgrenzen gedeutet werden. 3. Die Angabe von H. S. TAYLOR und W. A. DEW[8], daß viele Metalle vorzugsweise NH_3 adsorbieren, welche dasselbe auch zersetzen.

Eigentliche Messungen bringt erst eine Arbeit von PALMER[9], in der die Adsorption von Gasgemischen an Metallflächen in origineller Weise mittels des Kohärereffektes untersucht wird, d. h. durch Studium der Erscheinung, daß der elektrische Strom, der die Kontaktstelle zwischen zwei, im Vakuum sich berührenden Drähten durchfließt, beim Zulassen von Gasen — anscheinend infolge von Adsorption der letzteren an den Drähten — unterbrochen wird und erst beim Anlegen eines für das betreffende Gas bzw. Gasgemisch spezifischen „Säuberungspotentials" zwischen den Drähten wieder geschlossen wird. Aus der Größe dieses Potentials errechnet PALMER die Adsorptionspotentiale der adsorbierten Gase und nach Ermittlung der letzteren die relative Adsorptionsfähigkeit von Gasgemischen an verschiedenen Metallen. Es wird aus den Versuchen gefolgert, daß in einem N_2/H_2-Gemisch befindliche Wolframdrähte den N_2 nur in geringem, H_2 dagegen in beträchtlichem Maße, selbst bei kleinem Partialdruck des letzteren, adsorbieren. Obgleich diese Feststellung infolge der indirekten Bestimmungsweise sicherlich nur bedingte Zuverlässigkeit besitzt, ist doch hervorzuheben, daß sie in qualitativer Beziehung mit den von SCHWAB gezogenen Folgerungen übereinstimmt.

---

[1] Über dessen Abschätzung vgl. S. 398, oben.

[2] Vgl. A. MITTASCH, *B.* **59**, 25 ff. [1926].

[3] POLANYI (*Ztschr. Elektrochem.* **26**, 161, 370 [1920]; **27**, 143, [1921]) zeigt z. B. in einer einfachen, auf die Verschiedenheit der Adsorptionswärmen von Atomen und Molekeln sich gründenden Überlegung, daß die Dissoziationsenergien von adsorbierten Molekeln beträchtlich geringer sein werden als die der gleichen im Gasraum befindlichen Molekeln.

[4] HABER, *Naturwiss.* **10**, 1048 [1922].

[5] Vgl. z. B. F. G. KEYES und M. J. MARSHALL, *Journ. Amer. chem. Soc.* **49**, 156 [1927].

[6] *Ztschr. anorgan. Chem.* **71**, 121 [1911].

[7] S. *Ztschr. physikal. Chem.* **60**, 129 [1907]; *Ztschr. Elektrochem.* **16**, 707 [1910].

[8] *Journ. physical. Chem.* **28**, 897 [1924].

[9] *Proceed. Roy. Soc. London* (A) **110**, 133 [1926].

Direkte Messungen der Adsorption von N_2, H_2 und NH_3 an metallischem *Na, Cu, Ni, Fe* und einem *Fe—Mo*-Gemisch 1 : 1 führten W. A. DEW und H. S. TAYLOR[1] bei 0°, 110°, 218°, 305° und 444,6° aus, ferner wurden die bei diesen Adsorptionen auftretenden Wärmetönungen bestimmt. Es wird dabei auch untersucht, inwieweit die Vorbehandlung der gleichen Kontaktsubstanz durch Erwärmung auf verschiedene Temperaturen deren Adsorptionsfähigkeit verändert. Während keines der Metalle N_2 in — mittels der angewendeten Methode — meßbaren Mengen adsorbiert, zeigen alle gute Adsorption für NH_3, die – beim *Na* nur bei tieferen Temperaturen – reversibel vor sich geht. Aus dem Umstand, daß bei höheren Temperaturen aus *Na* und NH_3 sich das Amid $NaNH_2$ bildet und *Ni* sowie *Fe*, wenn sie als Zersetzungskontakte für NH_3 gedient haben, N_2 enthalten (s. weiteres unter 4), schließen TAYLOR und DEW, daß die NH_3-Molekel an der Metallfläche mit dem *N*-Atom verankert ist. Während bei tieferen Temperaturen das NH_3 wieder abgepumpt zu werden vermag, tritt bei höheren eine innere Umlagerung im adsorbierten NH_3-Molekül ein, die beim *Na* zur Bildung des Amids, bei den andern Metallen zu einer anfänglichen Entwicklung von H_2 führt, der dann eine Abgabe von N_2 folgt. Die Bestimmung der differentiellen Adsorptionswärme erweist, daß die anfänglich aufgenommenen NH_3-Mengen unter Entwicklung einer bedeutend höheren Wärmemenge adsorbiert werden als die späterhin bzw. bei höheren NH_3-Drucken aufgenommenen NH_3-Mengen. Demgemäß wird das Vorhandensein „aktiver Stellen" an der Metalloberfläche angenommen, die sich durch besonders große „freie Energie" vor der normalen Oberfläche auszeichnen. Die Reihenfolge dieser Höchstwerte der Adsorptionswärmen ist die folgende: *Fe*: 16 *Cal.*, *Ni*: 11,3 Cal., *Cu*: 8,7 *Cal.* Da die „wahre", für die Reaktion in der Adsorptionsschicht aufzuwendende Aktivierungswärme einer katalytisch chemischen Reaktion sich von der aus dem Temperaturkoeffizienten ermittelten um die Differenz zwischen der Adsorptions- und Desorptionswärme am Kontakt unterscheidet, so deuten die hohen Wärmewerte für die Adsorption des NH_3 an *Fe* auf eine exzeptionelle Stellung desselben bezüglich seiner katalytischen Wirkung auf den NH_3-Zerfall und auch die NH_3-Synthese hin. Endlich ist hier noch eine Arbeit zu erwähnen, die ebensogut bei den unter 4. behandelten Arbeiten über die „Zwischenverbindungen" bei der NH_3-Synthese aufgeführt werden könnte, was den engen Zusammenhang bzw. das gegenseitige Zusammenfallen der Begriffe der „spezifischen Adsorption" und der „katalytischen Zwischenverbindung" kennzeichnet.

GEORGE B. KISTIAKOWSKY[2] hat im TAYLORschen Laboratorium eine neuartige, durch Versuche von GAUGER[3] und WOLFENDEN[4] vorgezeichnete Methode angewendet, um Näheres über den Zustand der am Katalysator adsorbierten Gase zu erfahren. KISTIAKOWSKY arbeitet nämlich eine Methode zur Messung des Ionisationspotentials der am Metall adsorbierten Gase aus, einer Größe, die für frei im Gasraum befindliche Molekeln und Atome aus verschiedenen Untersuchungen bekannt ist und gut zur Charakterisierung der Molekeln bzw., wenn Dissoziation erfolgt ist, der Atome dienen kann. Das Resultat der Messungen, deren eingehende Diskussion zu weit führen würde, ist die Feststellung, daß der an gewöhnlichem und aktiviertem *Fe*, an *Ni, Cu* und *Pt* adsorbierte Stickstoff ein Ionisierungspotential von etwa 11 *V* aufweist, eine Ionisierungsspannung, die darauf schließen läßt, daß die adsorbierten Stickstoffmolekeln entweder gelockert oder sogar in Atome dissoziiert sind; außerdem zeigt ein qualitativer Vergleich der relativen Intensitäten des Stickstoffionenstroms, daß er in der Richtung *Fe—Ni—Cu—Pt*, also in der Richtung abnehmender Aktivität bei der NH_3-Synthese abnimmt.

Interessant vom Standpunkt der früher erörterten Versuche einer Vergiftung der aktiven Stellen des Eisens durch O_2[5] ist KISTIAKOWSKYs Befund, daß nach Behandlung der Metalle mit minimalen Mengen von O_2 das für den „aktivierten Stickstoff" typische Ionisierungspotential von 11 *V* völlig verschwunden ist. Die für adsorbierten Wasserstoff gefundenen charakteristischen Ionisierungspotentiale lassen im Gegensatz zur Deutung der für Stickstoff gefundenen keine so eindeutigen Schlüsse zu, machen jedoch ebenfalls eine Lockerung oder Dissoziation eines Teils der adsorbierten H_2-Molekeln wahrscheinlich. Ein weiterer, jedoch für die Adsorption von H_2 oder N_2 an Eisen noch nicht durchgeführter experimenteller Beleg für die Bildung energiereicher, vermutlich durch innermolekulare Lockerung sich auszeichnender Moleküle bei der Adsorption an aktiven Stellen wird von TAYLOR und KISTIAKOWSKY[6] darin gesehen, daß die Kurve der differentiellen Adsorptionswärmen im Bereich des Beginns der Adsorption in verschiedenen untersuchten Fällen[7] stark ansteigt, was besagt, daß an den zuerst sich bedeckenden, aktivsten Punkten des Kontaktes eine endotherme Umlagerung der adsorbierten Molekeln erfolgt.

Es erübrigt noch, kurz auf die Theorien hinzuweisen, welche den Umsetzungsmechanismus der in der Adsorptionsschicht befindlichen Molekeln betreffen. RIDEAL und TAYLOR[8] haben in einer früheren Diskussion der katalytischen NH_3-Synthese die Ansicht geäußert, daß die den *Fe*-Kontakt

---

[1] *Journ. physical. Chem.* **31**, 277 [1927].

[2] G. B. KISTIAKOWSKY, *Journ. physical. Chem.* **30**, 1356 [1926]; *Proceed. National Acad. Sciences Washington* **13**, 1. – H. S. TAYLOR, *Proceed. Roy. Soc. London* (A) **113**, 77 [1926]; *Ztschr. phys. Chem.* **125**, 341 [1927].

[3] *Journ. Amer. chem. Soc.* **46**, 674 [1924]: Adsorption von H_2 an *Ni.*

[4] *Proceed. Roy. Soc. London* (A) **110**, 464 [1926]: Adsorption von H_2 an *Ni.*

[5] Vgl. S. 385.

[6] l. c.

[7] Vgl. BEEBE u. TAYLOR, *Journ. Amer. chem. Soc.* **46**, 43 [1924]. (Adsorptionswärmen für H_2 an *Ni.*) – CH. F. FRYLING *Journ. physical. Chem.* **30**, 818 [1926]. (Adsorptionswärmen für H_2 an *Ni*). – TAYLOR und KISTIAKOWSKY, l. c.: Adsorptionswärmen von H_2 und *CO* an Kupferoberflächen.

[8] Catalysis in Theory and Praxis. Bd. I [1919], S. 31. Eine ähnliche Theorie entwickeln NOYES und SMITH, *Journ. Amer. chem. Soc.* **43**, 475 [1921].

aktivierenden Metalle *Mo*, *W* und *U* möglicherweise derart wirken, daß das Verhältnis adsorbierter N_2 zu adsorbiertem H_2 sich dem Wert $1/3$ nähert; diese Ansicht dürfte nicht mehr im vollen Umfang aufrecht zu halten sein. LANGMUIR[1] spricht sich an einer Stelle dahin aus, daß die NH_3-Katalyse wahrscheinlich von der Reaktion zwischen benachbarten adsorbierten Atomen abhängt und daß derartige Reaktionen in äußerst spezifischer Weise von der gegenseitigen Entfernung und Anordnung der Atome in der Katalysatoroberfläche beeinflußt werden. Bei zu großer Entfernung und zu geringer Beweglichkeit der Valenzelektronen der Oberflächenatome dürften die Grenzflächenreaktionen stark gehemmt werden. Auf eine Annahme von LARSON und SMITH[2], derzufolge aufprallende H_2-Molekeln oder adsorbierter H_2 mit isolierten adsorbierten N_2-Molekeln NH_3 bilden und die „Aktivatoren" zur Verhinderung eines, diese Reaktion hemmenden Nitridüberzuges befähigt sind, werden wir bei der Frage nach der Möglichkeit einer Nitridbildung (S. 392, 394) zurückkommen.

Über die allgemeine Erscheinung einer „Auflockerung" bzw. Verzerrung der an den katalytisch wirksamen Stellen des Adsorbens angelagerten Moleküle wurden außer den bereits oben erwähnten Äußerungen noch von HINSHELWOOD und PRICHARD[3] (überschüssige Bewegungsgröße der adsorbierten Molekeln), NORRISH[4] (Wechsel in Konfiguration bzw. Verzerrung der Molekeln), BODENSTEIN[5] (Deformation), RIDEAL[6] (Deformation) und CONSTABLE[7] (Modell der Deformation in an *Cu*-Kontakten adsorbierten Alkoholmolekeln) mehr oder minder ins Einzelne gehende Vorstellungen entwickelt, während BENNEWITZ und GÜNTHER[8] sowie O. SCHMIDT[9] den Hauptnachdruck auf eine im Kraftfeld des Katalysators erfolgende Ionisierung und dadurch bewirkte Aktivierung der adsorbierten Gase, insbesondere des H_2, legen.

Eine prinzipiell für den Ausbau unserer Vorstellungen über die Vorgänge in Adsorptionsschichten außerordentlich wichtige Serie von Untersuchungen stammt aus dem VOLMERschen Laboratorium[10]. An verschiedenen Beispielen, insbesondere der Bildung von Quecksilberkryställchen aus Quecksilberdampf und der Veränderung von Benzophenonkryställchen beim Abschaben kleiner Oberflächenpartien, wird gezeigt, daß die bei diesen Vorgängen neu sich bildenden Begrenzungsflächen der Krystalle die Atome bzw. Molekeln nicht in starr gebundener, unbeweglicher Anordnung von Gitterebenen enthalten, sondern als frei bewegliche, anscheinend sogar den Gesetzen eines „zweidimensionalen Gases" unterworfene Teilchen, so daß diese Begrenzungsfläche als „Adsorptionsschicht" zu bezeichnen ist. Diese Ansicht wird weiterhin durch Beobachtungen des Wachstums elektrolytisch abgeschiedener Krystalle von *Cd* und *Sn* sowie am Wachstum von PbJ_2-Krystallen gestützt, die bei der Wechselwirkung von $Pb(NO_3)_2$ mit *KJ*-Lösungen sich bilden[11].

In einer neueren Arbeit[12] ist es VOLMER gelungen, diese freie Beweglichkeit von Molekeln in Grenzflächen auch für solche Adsorptionsschichten nachzuweisen, bei denen das feste Adsorbens aus Molekeln anderer Art als derjenigen der Adsorptionsschicht aufgebaut ist. Durch ständige „mechanische" Wegnahme adsorbierter Moleküle aus einem Teil der Adsorptionsschicht von Benzophenonmolekeln auf Glas (mittels „Abwischens" mit *Hg*-Tropfen) wird das Gleichgewicht der Adsorptionsschicht ständig gestört. Dabei wurde festgestellt, daß die adsorbierten Benzophenonmolekeln, dem entstehenden 2dimensionalen Druckgefälle folgend, sich ständig über die adsorbierende Glasfläche hinweg nach dem an adsorbierten Teilchen verarmenden Gebiet hinbewegen. Der Reibungswiderstand der auf dem Adsorbens „gleitenden" Molekeln ergibt sich auf Grund der Versuche als etwa 100mal kleiner als der Reibungswiderstand gleich großer Molekeln bei der Bewegung in wässeriger Lösung[13]. In einer Notiz bespricht H. CASSEL[14] die Bedeutung dieser VOLMERschen Untersuchungen für die Theorie der Zweistoffkatalysatoren. Er betont die Unmöglichkeit, die Wirkungsweise der „Aktivatoren", wie sie z. B. den Kontakten der NH_3-Synthese und der *CO*-Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur (Hopcalit; s. d.) in der Technik zugefügt werden, lediglich damit zu deuten, daß diese Zusatzstoffe die Gesamtoberfläche des katalytisch wirksamen Materials stabilisieren[15], und weist auf LANGMUIRS und TAYLORS Ansichten hin, nach denen die Berührungszone Kontaktsubstanz-Aktivator Stellen besonders hoher katalytischer Aktivität darstellt. Da diese Stellen einen relativ geringen Bruchteil der Gesamtoberfläche des Katalysators ausmachen, so ergibt sich nach CASSEL die Schwierigkeit, die experimentell beobachtete Vervielfachung der normalen katalytischen Wirkung beim Vorhandensein dieser aktiven Zentren zu erklären[16], falls man nur die relative Häufigkeit des Auftreffens von Gas-

---

[1] *Chem. News* **123**, 225 [1921].
[2] *Journ. Amer. chem. Soc.* **47**, 346 [1925].
[3] *Journ. chem. Soc. London* **123**, 2725 [1923].
[4] *Journ. chem. Soc. London* **123**, 3006 [1923].
[5] *A.* **440**, 177 [1924], vgl. auch RASCHIG, *Ztschr. angew. Chem.* **19**, 1748 [1906]. — ZELINSKY, *B.* **58**, 2755 [1925]. — HABER, *Naturwiss.* **10**, 1048 [1922].
[6] *Nature* **117**, 626 [1926].
[7] *Proceed. Roy. Soc. London* (A) **108**, 355 [1925].
[8] *Ztschr. physikal. Chem.* **111**, 257 [1924].
[9] *Ztschr. physikal. Chem.* **118**, 193 [1925].
[10] M. VOLMER und J. ESTERMANN, *Ztschr. f. Physik* **5**, 31, 188 [1921]; **7**, 1, 13 [1921]. — ESTERMANN, *Ztschr. physikal. Chem.* **106**, 403 [1923]; *Ztschr f. Physik* **33**, 320 [1925].
[11] VOLMER, *Ztschr. physikal. Chem.* **102**, 267 [1922]. — VOLMER und MAHNERT, *Ztschr. physikal. Chem.* **115**, 239 [1925].
[12] M. VOLMER und G. ADHIKARI, *Ztschr. f. Physik* **35**, 170 [1926]; *Ztschr. physikal. Chem.* **119**, 46 [1926].
[13] NERNST, *Ztschr. physikal. Chem.* **2**, 616 [1888].
[14] *Naturwiss.* **14**, 103 [1926].
[15] Vgl. S. 385.
[16] Vgl. dagegen ALMQUISTS Feststellung (S. 385), daß Hinzufügen von Aktivatoren zum *Fe*-Kontakt die Zahl der aktiven Stellen vervielfacht.

Molekeln einerseits auf die ausgedehnten Flächen geringer Aktivität, andererseits auf die vereinzelten Stellen hoher Aktivität in Betracht zieht. Über diese Schwierigkeit hilft der VOLMERsche Nachweis der 2dimensionalen Beweglichkeit der adsorbierten Teilchen hinweg, indem er darauf schließen läßt, daß auch die an inaktiven Flächenteilen der Kontaktsubstanz adsorbierten Teilchen zu aktiven Stellen zu gelangen und dort in Zustände erhöhter Reaktionsfähigkeit versetzt zu werden vermögen. Auch ist es denkbar, daß den Einzelkomponenten zusammengesetzter Kontaktsubstanzen spezifische Aktivierungswirkungen für je eine Molekülart der Reaktionspartner zuzuschreiben ist und die gegenseitige Umsetzung der so aktivierten Molekeln infolge ihrer Bewegungsmöglichkeit in der Adsorptionsschicht stattzufinden vermag; die Ansichten von MITTASCH[1] und SCHWAB[2] lassen sich gut mit dem Bestehen eines derartigen Reaktionsmechanismus in der Adsorptionsschicht vereinbaren. Unseres Erachtens brauchen die Zweistoffkatalysatoren nicht notwendigerweise zu dieser, zur Annahme einer „VOLMER-Bewegung" in der Adsorptionsschicht führenden Überlegung herangezogen zu werden; bereits bei Einstoffkatalysatoren, welche aktive Stellen aufweisen, ist gemäß den VOLMERschen Versuchen und Ausführungen die Annahme naheliegend, daß die beweglichen, adsorbierten Molekeln sich vorzugsweise an jenen aktiven Stellen anreichern werden, da an ihnen die Ausbildung der Adsorptionsschicht unter der relativ größten Abnahme freier Energie erfolgt; besitzen ja diese Zentren offenbar maximale Adsorptionspotentiale[3] gegenüber der adsorbierten Substanz. Ob freilich auch der umgekehrte Effekt, d. h. eine Weiterbewegung der einmal an diesen Stellen adsorbierten und aktivierten Molekeln über die „normalen" Flächen der Kontaktsubstanz hinweg, einzutreten vermag, läßt sich vorläufig nicht übersehen; die Wahrscheinlichkeit hierfür dürfte durch die relativen Werte der Adsorptionspotentiale einerseits, der mittleren Energie der Wärmebewegung der adsorbierten Teilchen andererseits vorgezeichnet sein.

Zu 4. Zwischenverbindungen. Die Frage nach der Natur der „Zwischenverbindungen", die sich bei der NH_3-Synthese an den Kontaktsubstanzen ausbilden, ist schon vielfach diskutiert worden; wird nach MITTASCHs Definition dieser Begriff genügend weit gefaßt[4], so gehört ein Teil der bereits erwähnten Anschauungen über die Art der Aktivierung der Reaktionspartner in der Adsorptionsschicht mit in diesen Abschnitt. — Wir wollen uns vorerst hier auf die Untersuchungen beschränken, in denen die intermediäre Bildung chemisch streng definierter, stöchiometrisch formulierbarer Verbindungen diskutiert wird. Vor allem ist hier die Ansicht zu erwähnen, daß als Zwischenstufe bei der Synthese des NH_3 aus den Elementen eine Nitridbildung zwischen N_2 und dem metallischen Katalysator erfolgt, die von einer Umsetzung des Nitrids mit H_2 zu NH_3 begleitet wird. Eine Stütze dieser Anschauung kann in dem experimentellen Befund erblickt werden, daß die in Frage kommenden Schwermetallnitride, so vor allem das Eisennitrid (Fe_2N), mit H_2 im Sinn der NH_3-Bildung reagieren. Anders steht es bei der Prüfung der Frage, inwieweit die Bildung derartiger Nitride unter den Temperatur- und Druckbedingungen der NH_3-Synthese als möglich oder wahrscheinlich zu betrachten ist. Vom rein empirischen Standpunkt aus ist hierzu zu sagen, daß die Bildung derartiger Schwermetallnitride speziell aus den vorzüglich wirkenden Metallen Eisen und Osmium und molekularem Stickstoff in nennenswerten Mengen bisher noch niemals einwandfrei beobachtet zu werden vermochte[5]. Ein höherer Stickstoffgehalt des im Hochofen erschmolzenen Eisens ist auf die Anwesenheit von Stickstoffverbindungen wie Cyan beim Hüttenprozeß bzw. auf die Gegenwart von Nitridbildnern wie *Mn* zurückzuführen; bei der Einwirkung molekularen Stickstoffs auf reines Eisen wird höchstens eine Gasmenge, entsprechend $^1/_5$‰ — 1‰ des Metallgewichtes, aufgenommen, was etwa bestenfalls einer Bildung von 1,6—8‰ des Nitrids entspräche[6]. Ob diese geringe

[1] Vgl. S. 388, Fußnote 2.

[2] Vgl. S. 387.

[3] Sowohl bei diesen Betrachtungen als auch bei der Erklärung des Umstandes, daß gemäß TAYLORS Messungen (vgl. S. 389) die differentiell gemessenen Adsorptionswärmen für die zuerst erfolgende Adsorption der Reaktionspartner an den aktiven Punkten einen steilen Anstieg von relativ niedrigen Werten zu einem Maximalwert zeigen, ist man zu der Annahme gezwungen, daß der Adsorptions- und Aktivierungsvorgang der Molekeln an jenen Stellen in zwei zeitlich getrennten Stufen erfolgt: primär die Adsorption unter besonders hoher Wärmetönung, sekundär die endotherm erfolgenden, mit inneratomarer Lockerung der adsorbierten Molekeln zu beschreibenden Aktivierungsvorgänge. Infolge des exothermen Charakters der ersten Stufe erfolgt jene bevorzugte Adsorption an den aktiven Stellen, während die Gesamtbilanz des zusammengesetzten Vorganges sich bei der Messung der Adsorptionswärmen ergibt.

[4] MITTASCH (*B.* 59, 13, [1926]) faßt den Begriff „Zwischenverbindung" nicht nur chemisch-stöchiometrisch auf, sondern so, daß damit auch alle Systeme Katalysator-Substrat umfaßt sind, bei denen der interatomare Zusammenhang des Substrates gelockert ist. (Vgl. auch die Komplex-Betrachtungen von ROSENMUND sowie die Anschauungen von BÖESECKEN.)

[5] Anders ist es bei Uran, Molybdän, Wolfram, Mangan, Cer u. s. w. Mit Ammoniak kann bekanntlich auch Eisen Nitrid bilden, Osmium dagegen nicht.

[6] GOERENS, Metallographie, gemäß Angaben von STRAUSS, FOWLER, *Journ. chem. Soc. London* 79, 285 [1901]. — H. FAY, *Chem. metallurg. Engin.* 24, 289 [1921]. — F. WÜST und O. DUHR, Mitteilungen aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf 2, 39 [1921]. — J. SHUKOW, *Ann. Inst. Analyse Physico. chim. Leningrad* 3, 14 [1926]. Die Aufnahme von N_2 durch *Fe* beim elektrischen Schweißverfahren kann in diesem Zusammenhang nicht als Gegenbeispiel herangezogen werden, da unter den von den Bedingungen der NH_3-Synthese abweichenden Bedingungen des elektrischen Bogens (vgl. E. J. B. WILLEY, *Journ. Soc. chem. Ind.* 43 T, 263 [1924]. — J. H. PATERSON und H. BLAIR, *Journ. Soc. chem. Ind.* 38 T, 328 [1919]) Verdampfung von *Fe* auftritt; dem dampfförmigen *Fe* dürfte im Gegensatz zum festen Metall die Möglichkeit einer Nitridbildung mit molekularem N_2 zuzuschreiben sein; vgl. die analogen Verhältnisse für die N_2-Bindung an Wolfram (LANGMUIR, *Ztschr. anorgan. Chem.* 85, 261 [1914]).

Stickstoffaufnahme auf eine „Lösung" des N_2 im Eisen oder die Bildung einer Lösung des Eisennitrids (Fe_2N) in Eisen zurückzuführen ist, erscheint unsicher; für letztere Ansicht sprechen sich einzelne Autoren aus[1].

Jedenfalls scheint festzustehen, daß aus Eisen und molekularem Stickstoff auch bei hohen Drucken und Temperaturen keine einheitliche Phase des Nitrids (Fe_2N) im thermischen Gleichgewicht gebildet zu werden vermag[2]. Die folgenden Berechnungen von BAUR und VOERMANN[3], MAXTED[4], NOYES und SMITH[4] begründen diese empirische Feststellung auch thermodynamisch und lassen dadurch Betrachtungen, welche das Ausbleiben der Nitridbildung auf die Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeiten durch Ausbildung schützender Überzüge zurückführen[5], wenig Wahrscheinlichkeit. Der Gedankengang jener thermodynamischen Überlegung baut sich auf der Beobachtung auf, daß Eisennitrid aus NH_3 und Fe unter H_2-Entwicklung zu entstehen[6] und auch bei Einwirkung von H_2 unter NH_3-Entwicklung zersetzt zu werden vermag. Die Gleichgewichtskonstanten dieser Reaktion:

1. $2\,Fe_2N + 3\,H_2 \rightleftarrows 4\,Fe + 2\,NH_3$ vermögen durch Kombination mit den HABERschen Gleichgewichtskonstanten des NH_3-Gleichgewichtes so in Beziehung gesetzt zu werden, daß sich die Gleichgewichtskonstante der Reaktion:

2. $2\,Fe_2N \rightarrow 4\,Fe + N_2$, d. h. die Zersetzungsspannung des Eisennitrids, und damit auch ein Rückschluß auf die Möglichkeit seiner Bildung aus Eisen und Stickstoff ergibt. BAUR und VOERMANN versuchen aus der Gleichgewichtslage der Reaktion (1) und der Messung der Dissoziationsspannung des Nitrids (2) umgekehrt auf das Ammoniakgleichgewicht schließen zu können, um die damals neuen Werte von HABER[7] für letzteres auf diesem indirekten Wege nachprüfen zu können. Dieser Versuch scheiterte aber daran, daß es sich als unmöglich erwies, die Dissoziationsspannung des Nitrids experimentell zu bestimmen: der Stickstoffdruck über dem Nitrid wächst bei den im Gebiet von 450—1000° ausgeführten Messungen linear mit der Zeit an, so daß nur der eine Rückschluß erlaubt erscheint, daß er sehr hoch ist, u. zw. den Wert von 15 *Atm.*, bis zu dem experimentell vorgedrungen wurde, weit übersteigt. Unter Zugrundelegung der HABERschen Werte und ihrer Bestimmungen der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion (1) errechnen die Autoren für die Dissoziationsspannung des Nitrids Werte in der Größenordnung 10^4 *Atm.* In Übereinstimmung hiermit weist MAXTED nach, daß auch bei 200 *Atm.* die Dissoziationsspannung des Nitrids noch lange nicht erreicht ist.

NOYES und SMITH legen ihrer Untersuchung die inzwischen sorgfältig durchgemessenen HABERschen Gleichgewichtswerte des Ammoniakgleichgewichtes zugrunde und bestimmen erneut experimentell die Gleichgewichtskonstanten der Reaktion (1), indem sie sowohl vom System $2\,Fe_2N + 3\,H_2$ als auch vom System $4\,Fe + 2\,NH_3$ ausgehen. Das Ergebnis dieser Versuche ist — entsprechend den früheren Messungen — die Feststellung einer großen Instabilität des Nitrids (Fe_2N); sein Dissoziationsdruck wird zu 40 000 *Atm.* errechnet. Um die Frage zu entscheiden, ob vielleicht „Lösungen" dieses Nitrids in Eisen bedeutend geringere Dissoziationsspannungen besitzen und somit die Entstehung derartiger, schwach nitridhaltiger Produkte aus Eisen und N_2 bei erreichbaren Drucken des letzteren als Zwischenstadium bei der NH_3-Synthese betrachtet werden darf, führen NOYES und SMITH Versuchsreihen mit Präparaten geringen Nitridgehaltes aus, die Resultate der Messungen lassen aber auf keine erhöhte Stabilität solcher „Lösungen" schließen, sondern zeigen im Gegenteil, daß die Dissoziationsdrucke der Präparate mit geringem Gehalt an gebundenem N_2 noch höher bzw. ebenso hoch liegen wie die des Nitrids selbst, was auf das Vorhandensein noch weniger stabiler Eisenstickstoffverbindungen (Fe_8N, Fe_6N, Fe_4N) schließen läßt. Die hiemit erwiesene Tatsache, daß die freie Energie des Eisennitrids diejenige des Systems Fe/N_2 auch bei beträchtlichen Drucken des letzteren bedeutend übersteigt, läßt sich auch mit dem von TOWLER und HARTOG[8] — übrigens wohl nicht ganz zuverlässig — bestimmten Wert der Wärmetönung der Reaktion: $Fe_2 + {}^1/_2 N_2 = Fe_2N + 3{,}04$ *Cal.* in Einklang bringen, wenn man dem Eisennitrid eine dem Fe gegenüber entsprechend hohe spezifische Wärme zuzuschreiben hat. Eine — all diesen Messungen scheinbar zuwiderlaufende — Feststellung ist in den Patenten der SOCIÉTÉ D'ÉTUDES MINIÈRES ET INDUSTRIELLES niedergelegt: Bei Anwesenheit von Lithiumnitrid soll sich aus Eisen und Stickstoff bereits bei 500—600° und mäßigen N_2-Drucken Eisennitrid bilden. Ein eingehendes experimentelles Studium dieser Reaktion erweist jedoch, daß bei ihr nicht das Eisennitrid (Fe_2N), sondern eine stabile Komplexverbindung $Li_3(Fe[N_2])$ entsteht, deren Dissoziationsdruck relativ gering ist; somit wirkt hier das Alkalinitrid nicht als „Katalysator" der Bildung des normalen Nitrids, sondern als Reaktionspartner bei der Entstehung der Komplexverbindung. Da letztere sich weniger gut als der normale Eisenkontakt zur NH_3-Synthese eignet, so ist auch mit der Annahme einer spurenhaften Bildung derartiger Alkali-Eisen-Stickstoff-

[1] MOLDENHAUER, *Chem.-Ztg.* 38, 747 [1914]. — J. H. PATERSON und H. BLAIR, *Journ. Soc. chem. Ind.* 38 T, 328 [1919].

[2] MAXTED, *Journ. Soc. chem. Ind.* 37 T, 105 [1918]. — FOWLER, *Journ. chem. Soc. London* 79, 285 [1901].

[3] *Ztschr. phys. Chem.* 52, 467 [1905].

[4] *Journ. Amer. chem. Soc.* 43, 475 [1921].

[5] TAMMAN, *Ztschr. anorgan. Chem.* 124, 25 [1922]; vgl. auch BRIEGLEB und GEUTHER, *A.* 122, 240 [1882].

[6] Eisennitrid (Fe_2N) aus $Fe + NH_3$: FOWLER und HARTOG, *Journ. chem. Soc. London* 79, 299 [1901]; HARDTUNG, Diss. Erlangen 1912; FOWLER, *Proceed. Chem. Soc.* 16, 209 [1900]; MAXTED, Diss. Berlin 1911; FRY, *Stahl u. Eisen* 43, 1271 [1923]; STRAUSS, *Ztschr. angew. Chem.* 27, 641 [1914]. — Eisennitrid (Fe_2N) aus Fe-Salzen + NH_3: GIRARDET, *Bull. Soc. chim. France.* 7, 1028 [1910]. — Eisennitrid (Fe_2N) aus Fe-Oxyd und Fe-Salzen und Alkali- bzw. Erdalkalinitriden: GUNTZ, *Compt. rend. Acad. Sciences* 135, 738 [1902]; SMITS, *B.* 29, 770 [1896].

[7] HABER und VAN OORDT, *Ztschr. anorgan. Chem.* 43, 111 [1905]; 44, 341 [1905].

[8] *Journ. chem. Soc. London* 79, 299 [1901].

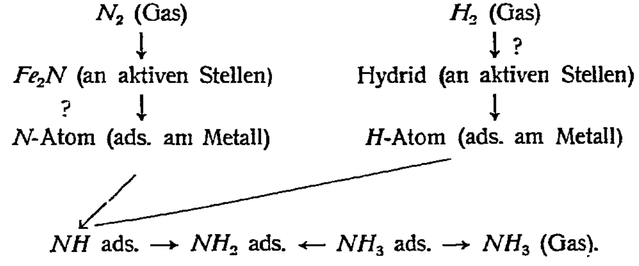
verbindungen bei der katalytischen NH_3-Gewinnung keine Erklärung für die Natur der „Zwischenverbindungen“ gegeben.

Somit steht man vor dem Ergebnis, daß die Bildung stöchiometrisch zusammengesetzter Katalysator-Stickstoffverbindungen als Zwischenprozeß bei der NH_3-Synthese infolge der Instabilität oder der geringen katalytischen Wirkung solcher Verbindungen im Falle des Eisens oder gar des Osmiums kaum in Frage kommt; diese Schlußfolgerung ist aber nicht zwingend, sobald man die – bisher in diesen Erwägungen außer acht gelassene – erhöhte freie Energie der „aktiven Stellen“ der Kontaktsubstanz in Betracht zieht. So hat ja ALMQUIST[1] gerade für diese aktiven Stellen am Eisenkontakt nachgewiesen, daß sie mit Wasserdampf bei Temperaturen und Partialdrucken des letzteren unter Oxydbildung und H_2-Entwickluug zu reagieren vermögen, bei denen „normales Eisen“ dies noch nicht vermag; gerade hieraus hat ALMQUIST auf einen Überschuß der mittleren freien Energie jener Oberflächenstellen gegenüber denen des inaktiven Kontaktmaterials von etwa 12 *Cal.* geschlossen. Setzt man nun an Stelle des „gewöhnlichen“ festen Eisens das Metall in dieser aktiven, nach ALMQUISTs Versuchen für die NH_3-Katalyse wesentlich wirksameren Form als Reaktionspartner in die Gleichung der Nitridbildung ein, so ergibt sich annäherungsweise, daß bereits bei Drucken des Stickstoffs von Bruchteilen einer Atmosphäre bzw. von wenigen Atmosphären seine Vereinigung mit Eisen zum Nitrid (Fe_2N) an den aktiven Stellen zu erfolgen vermag[2].

Daß die Bevorzugung der Vereinigung jener aktiven Stellen des Kontaktmetalls mit N_2 eine ausschlaggebende Bedeutung für die Wirkungsweise der Katalysatoren besitzt, geht aus der Feststellung von ALMQUIST hervor, daß Oxydation dieser Stellen den Kontakt fast völlig „totlegt“, sowie aus den kinetischen Messungen von SCHWAB[3], denen zufolge die für den katalytischen NH_3-Zerfall an *Pt* und *W* wirksamsten Stellen durch die Gegenwart von Stickstoff „blockiert“ werden.

Ob nun die durch diese Überlegungen sehr wahrscheinlich gemachte intermediäre Nitridbildung an den aktiven Stellen die einzige Zwischenstufe bei der katalytischen Synthese bedeutet, d. h. eine Reduktion dieses spurenweise vorhandenen Nitrids zu NH_3 durch H_2 ohne weiteres erfolgt, oder ob noch eine weitere Zwischenstufe für den Reaktionsablauf in der Adsorptionsschicht, z. B. die Dissoziation des Nitrids in aktives Eisen und adsorbierte *N*-Atome nötig ist, kann auf Grund des vorliegenden experimentellen Materials noch nicht mit Sicherheit entschieden werden.

Geht man von der Seite der Ammoniakzersetzung der Frage nach der Natur entstehender Zwischenverbindungen nach, so sprechen die verschiedenen Feststelluugen über den monomolekularen Verlauf dieser Zersetzung[4], ferner die von TAYLOR und DEW beigebrachten Adsorptionsmessungen an Na[5], die der Amidbildung vorausgehen, sowie endlich quantitative Überlegungen über die Größe der zur Spaltung des NH_3-Moleküls nötigen Energiewerte einerseits[6], der Aktivierungswärmen des NH_3-Zerfalls (gemäß HINSHELWOOD[7]) an *Pt* und *W* andererseits dafür, daß der Zerfall der an aktiven Stellen adsorbierten NH_3-Molekeln in der Richtung fortschreitender Dehydrierung zum Amidradikal NH_2, Imidradikal NH und *N*-Atom erfolgt, worauf die Vereinigung[8] der abgespaltenen *H*-Atome zu H_2-Molekeln und der *N*-Atome, vermutlich über die Zwischenstufe des Metallnitrids zu N_2-Molekeln, und endlich die Desorption dieser Molekeln erfolgen wird. Das Bild für den Reaktionsverlauf der NH_3-Synthese an den aktiven Stellen metallischer Kontakte wäre somit etwa folgendes:



Der inverse Reaktionsablauf würde für die katalytische Zersetzung anzunehmen sein, die Reaktionsgelegenheiten in der Adsorptionsschicht würden durch die zweidimensionale Bewegungsmöglichkeit der adsorbierten Molekeln bzw. Atome gegeben sein. Eine Ausbildung zusammenhängender Nitridschichten ist infolge der geringen Flächendichte der „aktiven Stellen“ äußerst unwahrscheinlich, daher auch die auf diese Vorstellung sich gründende Annahme von LARSON und

[1] Vgl. S. 385 f.

[2] Wie ALMQUIST (l. c.) bei der Oxydbildung, nehmen wir bei dieser Berechnung an, daß die freie Energie des an den aktiven Stellen gebildeten Nitrids von der des „normalen“ Nitrids nicht erheblich abweicht; dann gilt für die Dissozationsspannung des $N_2 p_a$ an den aktiven Stellen $\ln \frac{p_n}{p_a} RT = E_a$, wenn p_n die Dissoziationsspannung des aus normalem Eisen entstandenen Nitrids und E_a den mittleren Überschuß der „aktiven Stellen“ des Eisens an freier Energie gegenüber dem „normalen“ Eisen bedeutet. Für $p_n = 50\,000$ *Atm.*, $T = 600^0$ absol. und $E_a = 12$ *Cal.* ergibt sich dann $p_a = 3-4$ *Atm.*; d. h. an den aktiven Stellen vermag sich das Nitrid bei 600^0 absol. bereits bei mäßigem N_2-Druck zu bilden. Den Zahlenwerten selbst ist nur geringe Genauigkeit zuzuschreiben; sie sollen nur zur Erläuterung der thermodynamischen Ableitung dienen. (Bemerkenswert ist, daß einmal der aus einem großen technischen Kontaktofen herausgenommene Eisenkatalysator sich als Eisennitrid mit etwa 5% *N* erwiesen hat, ohne daß der Grund hierfür angegeben werden kann.)

[3] Vgl. S. 387 ff. – [4] Vgl. S. 387 ff. – [5] Vgl. S. 389. – [6] Vgl. folg. Abschn. 7. – [7] Vgl. S. 387.

[8] Vermutlich durch „VOLMER-Bewegungen“ in der Adsorptionsschicht ermöglicht (vgl. S. 390f.).

SMITH über die Wirkungsweise der Aktivatoren[1] (Verhinderung der Ausbildung einer reaktionshemmenden Nitridschicht auf der Kontaktsubstanz) von der Hand zu weisen.

Zu 5. Verwandte Reaktionen des Stickstoffs. Somit zeigt es sich als keineswegs unmöglich, daß eine – allerdings örtlich begrenzte – Nitridbildung an der Kontaktoberfläche als Zwischenstufe bei der katalytischen NH_3-Synthese aufzutreten vermag. Das Studium der Bildung solcher Nitride aus Metallen und N_2, als Einzelprozeß betrachtet, wird daher von Interesse für die theoretische Zergliederung des Gesamtvorganges sein. Da, wie oben erörtert, jedoch zahlreiche Schwermetallnitride infolge ihrer hohen freien Energie sich nicht ohne weiteres aus den Metallen und N_2 in größeren Mengen unter experimentell realisierbaren Bedingungen darstellen lassen, wird man die Bildung stabilerer, unter normalen Verhältnissen sich bildender Nitride wie die der Alkali- oder Erdalkalimetalle zum Objekt reaktionskinetischer Studien machen, wenn auch diese Nitride eben wegen ihrer hohen Stabilität als Zwischenstufen einer NH_3-Synthese nicht in Betracht kommen: Aus diesem Gesichtspunkt heraus wurde auf Veranlassung von MITTASCH eine Arbeit[2] ausgeführt, welche die reaktionskinetische Verfolgung des Umsatzes: $N_2 — 6\,Li = 2\,Li_3N$ zum Gegenstand hat. Diese Reaktion erscheint auch aus dem Grunde interessant, weil der sonst reaktionsträge N_2 bereits bei tieferen Temperaturen (von -30^0 an) sich mit meßbarer Geschwindigkeit mit dem Alkalimetall vereinigt. Es gelang, die Geschwindigkeit dieser Reaktion in einem Temperaturgebiet messend zu verfolgen, in welchem die eigentliche chemische Reaktionsgeschwindigkeit das Tempo des Umsatzes regulierte. Die Deutung der Meßergebnisse, insbesondere des Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeit, geht dahin, daß nur solche N_2-Molekeln sich mit dem Alkalimetall vereinigen, welche sich in einem temperaturangeregten, z. B. im ein- oder mehrquantigen Oszillationszustande befinden. Hieraus wird der Schluß gezogen, daß in analoger Weise auch bei der Kontaktsynthese des NH_3 neben der Aktivierung des H_2 eine solche des N_2 erfolgt, indem derart energiebegabte N_2-Molekeln beim Auftreffen auf die Kontaktoberfläche dort nicht ihre Energie abgeben und in den Normalzustand zurückkehren, sondern infolge der spezifischen Beschaffenheit der Kraftfelder an der Katalysatorgrenze in ihrem energiereicheren und leichter angreifbaren Zustande fixiert werden, d. h. daß die NH_3-Katalysatoren eine durch irgend welche Affinitäten bewirkte Tendenz zur Adsorption von „deformierten" N_2-Molekeln besitzen. Wie man sieht, führt auch diese, von einer neuen Seite her gebildete Anschauung über das Zustandekommen der „Aktivierung" der Reaktionspartner zu einem ähnlichen Bilde wie die bisher diskutierten Arbeiten; die Bildung eines Nitrides an isolierten Punkten der Kontaktoberfläche ist ja schließlich nichts anderes als eine zeitliche Fixierung „deformierter" N_2-Molekeln an der Oberfläche des Metalls.

Von Interesse, im Zusammenhang mit der spezifischen Wirkung der „aktiven Stellen" der Kontaktsubstanzen, ist die beim Studium der Li_3N-Bildung gemachte Feststellung, daß der Beginn der Reaktion zwischen N_2 und Li nur an einzelnen, örtlich scharf fixierten Stellen der Oberfläche des Alkalimetalls erfolgt, worauf dann die Nitridbildung von diesen Stellen in keimförmigem Wachstum ihren Fortgang nimmt. Eine analoge Beobachtung macht GERMANN[3] bei der Untersuchung der Bildung von Ca_3N_2 aus Ca und N_2, deren Verlauf mit dem der Li_3N-Bildung große Ähnlichkeit aufweist: hier wirkt anscheinend ein geringer Gehalt des Erdalkalimetalls an Fremdsubstanzen, vor allem an Alkalimetallen, fördernd auf den Beginn der N_2-Bindung an das Ca; nach einmal erfolgtem Angriff ist – wie auch beim Li_3N – der Fortgang der Reaktion an der sich ausbildenden Grenzfläche Ca/Ca_3N_2 besonders begünstigt[4]. Hieraus läßt sich der Schluß ziehen, daß die Bindung der zuerst reagierenden N_2-Molekeln an das Metall an durch Einlagerung von Fremdsubstanzen „gestörten Gitterstellen" des letzteren besonders leicht erfolgt, ein Ergebnis, das mit der spezifischen Wirkung der „aktiven Stellen" der Metallkontakte, besonders der durch Anwesenheit von Fremdzusätzen (Al_2O_3 u. s. w.) geschaffenen aktiven Stellen, offenbar in die gleiche Klasse reaktionskinetischer Erscheinungen gehört[5].

Zu 6. Synthese auf nicht rein thermischem Wege. Eine beträchtliche Reihe von experimentellen Arbeiten ist dem Studium der elektrischen NH_3-Bildung gewidmet: Gemische von N_2 und H_2 in verschiedenen Mischungsverhältnissen werden elektrischen Bogen-, Funken-, Glimmlichtentladungen und stillen Entladungen[6] ausgesetzt und die erzielbaren Ausbeuten an NH_3 in Abhängigkeit

---

[1] Vgl. S. 390.

[2] W. FRANKENBURGER, *Ztschr. Elektrochem.* **32**, 481 [1926].

[3] Dissertation, Bonn 1927.

[4] Vgl. hierzu auch die von anderen Autoren, insbesondere von H. S. TAYLOR gemachten Beobachtungen über den Verlauf der Reduktion von Oxyden, z. B. CuO und NiO, durch H_2; auch hier greift der Reduktionsprozeß in keimförmiger „Ansteckung" an den Grenzflächen Cu/CuO um sich, wodurch eine besondere Labilität der an das Cu angrenzenden CuO-Molekeln manifestiert wird. Analoge Feststellungen können bei photochemischen Zersetzungen von Metallsalzen gemacht werden: dort erfolgt die Zersetzung der an gebildete Metallkeime (Ag) angrenzenden Partien des Salzes (z. B. Ag, Br) bereits durch längerwellige Strahlungszufuhr (also durch Zufuhr kleinerer Energiequanten) als im keimfreien Medium (vgl. W. FRANKENBURGER, *Ztschr. physikal. Chem.*, **105**, 273 [1923]).

[5] Vgl. hierzu auch die neueren Arbeiten von G. SMEKAL (z. B. *Ann. Physik* **83**, 1202 [1927]) über die „Störungsstellen" in Krystallen.

[6] Vgl. z. B. M. REGNAULT, *Traité de Chimie* [1846]. — THÉNARD, *Compt. rend. Acad. Sciences* **76**, 983 [1873]. – CHABRIER, ebenda **75**, 484 [1872]. – BERTHELOT, ebenda **82**, 1360 [1876]. – BRINER u. METTLER, *Chem.-Ztg.* **1907**, 400; **1908**, 892, *Journ. Chim. physique* **6**, 137. – BRINER u. KAHN, *Journ. Chim. physique* **12**, 526 [1914], **13**, 18 [1915]. – BRINER u. BAERFUSS, *Helv. chim. Acta* **2**, 95 [1919]; *Journ. Chim. physique* **17**, 71 [1919]. — CLASSEN, *D. R. P.* 299 751 [1914], *F. P.* 470 916, 514 584 [1915], *E. P.* 14055 [1915], *D. R. P.* 300 741 [1916]. – HOMBURGER, *Chem. Weekbl.* **15**, 931 1918]. – HLAVATI, *D. R. P.* 277 054 [1910]. – HURFORD, *A. P.* 940 972 [1908]. – YOUNG, *E. P.*

von der Intensität dieser Entladungen, der Strömungsgeschwindigkeit, dem Mischungsverhältnis und dem Druck der Gase sowie von der Temperatur verfolgt. Auch sollen Reaktionsgeschwindigkeit und Ausbeuten bei diesen Verfahren, besonders bei den mit stillen Entladungen ausgeführten, von der Natur des Elektrodenmaterials sowie von der Natur in den Entladungsraum eingebrachter „Katalysatoren“ abhängig sein. Naturgemäß sind die Möglichkeiten dafür, aus diesen Messungen Rückschlüsse theoretischer Art zu ziehen, gering, da die Vorgänge, die sich in derartigen Gasentladungen abspielen, infolge ihres komplizierten Charakters wenig durchsichtig sind[1] und bisher noch nicht in befriedigender Weise auf einfache Elementarprozesse zurückgeführt zu werden vermochten[2].

Als eine neuere Arbeit, welche tieferen Einblick in den Reaktionsmechanismus der NH_3-Bildung in der stillen Entladung zu geben gestattet, ist eine Untersuchung von E. WARBURG und W. RUMP (*Ztschr. f. Physik* **40**, 557 [1927]) zu erwähnen, in der ein exakter Vergleich zwischen den Bedingungen der Ozonbildung einerseits, der NH_3-Bildung andererseits unter dem Einfluß stiller Entladungen durchgeführt ist. Beide Reaktionen zeigen charakteristische Unterschiede, welche die Autoren darauf zurückführen, daß die NH_3-Bildung hauptsächlich an den Wänden, die Ozonbildung im Innern des Entladungsraumes vor sich geht.

Einfacher und übersichtlicher liegen die Verhältnisse bei Untersuchungen, bei denen durch eine exakt dosierte Zufuhr elektrischer Energie in Form von „Elektronenstößen“ eine Überführung der behandelten Gase in definierte Aktivierungszustände bewirkt und studiert wird, welcher Grad von Aktivierung des N_2 bzw. des H_2 zur Herbeiführung einer NH_3-Bildung im Gasraum notwendig ist. In diesem Zusammenhange sind die Untersuchungen von HIEDEMANN[3], BUCH-ANDERSEN[4], STORCH und OLSON[5], und OLSON[6] zu nennen. BUCH-ANDERSEN behandelt Gemische von $N_2 - 3H_2$ bei sehr niedrigem Druck mit im elektrischen Felde beschleunigten, von einem Wolframglühdraht emittierten Elektronen und stellt fest, von welchem Werte des Beschleunigungspotentials ab die chemische Reaktion einsetzt. Da andererseits aus Elektronenstoßversuchen an N_2 und H_2 allein bekannt ist, welche Aktivierungsformen der Gase bei den einzelnen Werten des angelegten Beschleunigungspotentials gebildet werden, können Rückschlüsse dahingehend gezogen werden, welche Aktivierungsformen des N_2 bzw. des H_2 für die Bildung des NH_3 im elektrischen Niederspannungsfelde notwendigerweise vorhanden sein müssen. Das Resultat von ANDERSEN, daß ab 17,7 *V* die Reaktion einsetzt, macht es sehr wahrscheinlich, daß ionisierte N_2^+-Molekeln, bzw. die aus diesen entstehenden *N*-Atome[7] zur Herbeiführung einer Bildung von NH_3 im Gasraum zugegen sein müssen; die Potentiale nämlich, bei denen eine Ionisierung bzw. Dissoziation des H_2 erfolgt, liegen tiefer, so daß hier – zusätzlich zu den beim Studium der thermischen NH_3-Bildung gewonnenen Hinweisen – eine Feststellung vorliegt, daß selbst ionisierter H_2^+ bzw. atomarer *H* noch nicht hinreicht, um mit N_2-Molekeln die NH_3-Bildung zu veranlassen; dies beweist natürlich auch, daß Kontakte, die lediglich den Wasserstoff aktivieren, zur thermischen NH_3-Synthese nicht hinreichen, wie bereits von MITTASCH hervorgehoben wurde.

Nach Erkenntnis dieser Zusammenhänge erscheint es ohne weiteres verständlich, daß sämtliche, in beträchtlicher Zahl ausgeführten Versuche, welche die Bildung von NH_3 aus normalem, gasförmigem N_2 und „aktiviertem“, nascierendem oder atomarem *H* erzielen sollten, scheitern mußten, bzw. bei scheinbar positiven Ergebnissen auf Irrtümern oder Ungenauigkeiten der Versuche beruhten. So wurde vielfach der Versuch gemacht, elektrolytisch oder durch Auflösung von Metallen entwickelten Wasserstoff „in statu nascendi“ mit N_2 zur Reaktion zu bringen[8]. Sämtliche nach dieser Richtung hin unternommenen exakten experimentellen Arbeiten zeigten die Erfolglosigkeit eines solchen Vorgehens[9].

Während man über die Natur des kathodisch an Metallelektroden sich abscheidenden Wasserstoffs noch keine völlig gesicherten Kenntnisse hat, ist bei gewissen, in neuerer Zeit ausgearbeiteten Methoden die atomare Natur des entstehenden „aktivierten“ Wasserstoffs so gut wie sichergestellt, so z. B. bei dem nach der „WOOD“schen Methode in Entladungsröhren bereiteten[10] oder bei dem mit Stößen zweiter Art durch photochemisch angeregte Quecksilberatome erzeugten „aktiven Wasser-

---

1700 1880. – WÖTZEL, *D. R. P.* 342622 [1920]. – WENDT, *A. P.* 1489724 [1922]. – WESTDEUTSCHE THOMASPHOSPH.-WERKE, *D. R. P.* 179300 [1902]. – GÜNTHER SCHULZE, *Ztschr. Elektrochem.* **30**, 386 [1924]. – POHL, *Ann. Physik* **21**, 879 [1906]. – DE HEMPTINNE, *Bull. Acad. Roy. Belgique.* **1902**, 28; *Ztschr. physikal. Chem.* **46**, 13. – DONKIN, *Proceed. Roy. Soc. London*, **21**, 281 [1873]. – LE BLANC u. DAVIES, *Ztschr. physikal. Chemie*, **64**, 657 [1908]; *Ztschr. Elektrochem.* **14**, 361 [1908].

[1] Einige Feststellungen für die Wirkungsweise der stillen Entladungen sind: BERTHELOT: Sowohl beim Ausgehen von Gemischen $N_2/H_2 = 1/3$ als auch von reinem NH_3 kommt man bei Anwendung stiller Entladungen zum gleichen, etwa 3% NH_3 enthaltenden Endgemisch. POHL bestätigt dies: Lage des Endzustandes ist von Entladungsbedingungen abhängig. DAVIES erweist, daß das Massenwirkungsgesetz für diesen durch elektrische Entladungen herbeigeführten Grenzzustand nicht gültig ist; es läßt sich keine Gleichgewichtskonstante finden, deren Wert bei Änderung der Konzentration erhalten bleibt.

[2] Vgl. einen Versuch hierzu: LUNT, JOHSI, ELLIOTT, *Trans. Faraday Soc.* **23**, 57 [1927].

[3] *Chem.-Ztg.* **45**, 1073 [1921]; **46**, 97 [1922]. – [4] *Ztschr. f. Physik* **10**, 54 [1922]. – [5] *Journ. Amer. chem. Soc.* **45**, 1605 [1923]. – [6] *Journ. Amer. chem. Soc.* **48**, 1298 [1926].

[7] Vgl. SMYTH, *Proceed. Roy. Soc. London* (A) **102**, 283, (A) **104**, 121 [1923]; *Phys. Rev.* **14**, 409 [1919].

[8] KUHLMANN, *A.* **29**, 272 [1839]. – FICHTER und SUTER, *Helv. chim. Acta* **5**, 246 [1922]. – WOOD, *A. P.* 826301 [1902]. – SUTER, Diss. Basel 1922.

[9] TIEDE und SCHLEEDE, *Ztschr. Elektrochem.* **27**, 112 [1921].

[10] Vgl. E. BOEHM und BONHOEFFER, *Ztschr. physikal. Chem.* **119**, 385 [1926]. – H. S. TAYLOR, *Journ. Amer. chem. Soc.* **48**, 2840 [1926]. – TAYLOR, MARSHALL und BATES, *Nature* **117**, 267 [1926]. – Ein *A. P.* von WENDT (1489724 [1922]), welches die Bildung von NH_3 aus elektrisch aktiviertem H_2 und N_2 betrifft, läßt sich mit diesen Untersuchungen nicht vereinbaren.

stoff". Gegenüber wenigen, vorwiegend mit primitiveren Anordnungen und kurz nach der Entdeckung jener Methoden gemachten Versuchen, welche für eine NH_3-Bildung aus H-Atomen und N_2-Molekeln sprechen würden[1], liegt eine beträchtliche Zahl exakterer, unter Vermeidung verschiedener Fehlerquellen ausgeführter Versuche vor, welche übereinstimmend das Ausbleiben einer NH_3-Synthese aus H und N_2 erweisen[2], so daß unseres Erachtens letzteres Ergebnis, zumal unter Heranziehung der negativ verlaufenden katalytischen Versuche mit reinen Hydrierungskontakten, als sichergestellt zu betrachten ist.

Von Interesse ist fernerhin die Feststellung, daß der „aktive Stickstoff", über dessen Natur die Ansichten noch geteilt sind[3], ebenfalls mit molekularem Wasserstoff kein NH_3 zu bilden vermag[4]. Gerade dieser Umstand scheint uns gegen die Ansicht zu sprechen, daß der „aktive Stickstoff" mit atomarem N identisch ist; allerdings ist dieser Schluß nicht völlig zwingend, da ja möglicherweise sowohl Stickstoff als auch Wasserstoff in besonders energiereichen Zuständen vorhanden sein müssen, um die NH_3-Bildung sich vollziehen zu lassen. Somit bestätigen die bisherigen, in definierterer Weise vollzogenen Versuche zur NH_3-Bildung aus den elektrisch bzw. photochemisch aktivierten Elementen auch a fortiori den für den thermisch katalytischen Prozeß auf Grund des vorliegenden Tatsachenmaterials gezogenen Schluß, daß eine Aktivierung beider Ausgangskomponenten notwendige Vorbedingung zum Vollzug ihrer chemischen Vereinigung ist.

Wird bei den hier behandelten, durch Zuführung äußerer, insbesondere elektrischer Energie gekennzeichneten Methoden als Ausgangsprodukt gasförmiges NH_3 gewählt, so tritt in allen untersuchten Fällen eine mehr oder minder rasche Zersetzung[5] des Gases in die Elemente ein, die erst nach der Erreichung relativ geringer Partialdrucke von NH_3 im entstehenden N_2-, H_2-, NH_3-Gemisch zum Stillstande kommt.

Die photochemische Beeinflussung von Ammoniak wird in einer weiteren Reihe von Arbeiten untersucht; es zeigt sich, daß in dem untersuchten, dem Absorptionsgebiet des gasförmigen NH_3 entsprechenden Strahlungsgebiet von 3370—3280⁰ sowie von 2265—1860 Å[6] die Zersetzung des Gases in die Elemente vollständig erfolgt, im Gegensatz zu der unvollständigen, in der Regel bei einem Gehalt der Reaktionsgase von einigen Prozenten NH_3 zum Stillstand kommenden elektrischen Aufspaltung der NH_3-Molekeln. Dies läßt darauf schließen, daß in jenem Spektralgebiet weder N_2 noch H_2 in Aktivierungsformen übergeführt zu werden vermag, welche die inverse Reaktion einer NH_3-Bildung zulassen. Letzteres läßt sich auch dadurch erweisen, daß es bisher nicht gelungen ist, Ammoniak photochemisch aus den Elementen mit oder ohne Gegenwart von Sensibilisatoren wie optisch angeregten Halogen-Molekeln[7] oder Metallatomen[8] zu synthetisieren.

Die photochemische Zersetzung läßt sich sowohl durch Strahlung, die dem Absorptionsgebiet des NH_3 selbst entspricht, bewirken, als auch durch längerwellige Strahlung, sofern ein diese Strahlung absorbierender Sensibilisator zugegen ist, der die ihm zugeführte Energie durch „Stöße zweiter Art" auf das für jene Strahlung selbst „durchsichtige" NH_3 überträgt. Die Zersetzung des Gases in Abwesenheit von Sensibilisatoren wurde von WARBURG[9] sowie von WARBURG und REGENER[10], von A. COEHN[11] und COEHN und PRIGENT[12], von BERTHELOT und GAUDECHON[13] sowie von W. KUHN[14] studiert, der photochemische Zerfall in Gegenwart von zur Resonanzstrahlung angeregtem Hg-Dampf von H. S. TAYLOR[15] sowie DICKINSON[16] und MITCHELL. Von Interesse, im Zusammenhange mit unserem

[1] Vgl. HIRST, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 23, 162 [1926]. — HIRST und RIDEAL, *Nature* **116**, 899 [1925].

[2] Vgl. Anmerkung [8].

[3] Vgl. z. B. K. F. BONHOEFFER und G. KAMINSKY, *Ztschr. physikal. Chem.* **127**, 385 [1927]. — H. SPONER, WILLEY und RIDEAL, *Nature* **117**, 381 [1926]; *Journ. chem. Soc. London* **1926**, 1804, *Ztschr. Physik* **34**, 622 [1925].

[4] J. BAXTER WILLEY und E. K. RIDEAL, *Journ. chem. Soc. London* **1927**, 669.

[5] Da diese, durch Zuführung äußerer Energie charakterisierten in diesem Abschnitt behandelten Prozesse nicht an die thermodynamisch für geschlossene Systeme gültigen Gleichgewichtswerte gebunden sind, so vermag auch bei Zimmertemperatur Zersetzung von NH_3 in die Elemente zu erfolgen, die rein thermisch nicht erzielbar ist.

[6] Vgl. A. FOWLER und C. C. L. GREGORY, *Proceed. Roy. Soc. London* (A) **94**, 470 [1918]; M. FERRIÈRES, *Compt. rend. Acad. Sciences* **178**, 202 [1924].

[7] A. COEHN und C. PRIGENT, *Ztschr. Elektrochem.* **20**, 275 [1914], weisen nach, daß die Angabe von F. WEIGERT (*Ann. Physik* **24**, 243 [1904]), es bilde sich aus N_2 und H_2 in Gegenwart von Chlor durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht NH_3, auf einem experimentellen Irrtum beruht.

[8] Arbeiten von H. S. TAYLOR und MARSHALL (*Journ. physical. Chem.* **29**, 1140 [1925]; *Ztschr. physikal. Chem.* **120**, 183 [1926]) sowie Untersuchungen von W. FRANKENBURGER und CH. STEIGERWALD (Forschungslaboratorium Oppau der *I. G.*) erweisen, daß N_2 und H_2 in Gegenwart von Hg-Atomen, die durch Strahlung einer Quecksilberquarzlampe zur Resonanzstrahlung angeregt sind, sich nicht zu NH_3 vereinigen; eine frühere Arbeit von A. NOYES (*Journ. Amer. chem. Soc.* **47**, 1003 [1925]), derzufolge diese photochemische Reaktion stattfinden soll, läßt sich nicht bestätigen; demgemäß ist ein dieses Verfahren betreffendes Patent von M. HENRI (*F. P.* 579 212) nicht realisierbar. Vgl. auch MEYER, *Ztschr. Physik* **37**, 639 [1926].

[9] *Ann. Physik* **13**, 464 [1904], *Sitzungsbericht d. Akad. d. Wiss.* Berlin **1911**, 746; **1912**, 216.

[10] *Sitzungsbericht d. Akad. d. Wiss.* Berlin **1904**, 1228.

[11] *Jahrb. Radioakt. u. Elektronik* **7**, 577 [1910]. — [12] *Ztschr. Elektrochem.* **20**, 275 [1914]. — [13] *Compt. rend. Acad. Sciences* **156**, 1243 [1913]. — [14] *Compt. rend. Acad. Sciences* **177**, 956 [1923]; **178**, 708 [1924].

[15] H. S. TAYLOR und BATES, *Proceed. National Acad. Sciences* **12**, 714 [1926].

[16] R. C. DICKINSON und A. C. G. MITCHELL, *Proceed. National Acad. Sciences*, Washington **12**, 926 [1926]; *Journ. Amer. chem. Soc.* **49**, 1478 [1927].

Thema ist der sowohl von KUHN als auch von MITCHELL und DICKINSON durch ausführliche Untersuchungen erbrachte Beweis, daß sowohl der unsensibilisierte als auch der sensibilisierte photochemische Zerfall des NH_3-Moleküls nicht in einem Akt, sondern stufenweise, vermutlich über NH_2-Radikale (Hydrazin?) erfolgt, daß die Quantenausbeute der unsensibilisierten Reaktion infolge dieses stufenweisen Verlaufes mit steigender Temperatur anwächst, und daß bei beiden Arten der Strahlungsreaktion die Gegenwart des entstehenden bzw. zugefügten H_2 die Reaktionsgeschwindigkeit stark herabsetzt, ein Befund, der in Anbetracht der nachgewiesenen Unmöglichkeit einer photochemischen Reaktion zwischen N_2 und H_2 dafür spricht, daß die intermediär entstehenden Radikale wie NH_2 oder NH, bzw. Hydrazin oder $NH-NH$, mit H_2 rückläufig zu NH_3 zu reagieren vermögen. Es erscheint bemerkenswert, daß somit das Studium des photochemischen, im Gasraum erfolgenden NH_3-Zerfalls zur Annahme eines analogen Reaktionsmechanismus führt wie das Studium der katalytischen Zersetzung an Kontaktoberflächen[1]; auch dort ist der hindernde Einfluß des H_2 festgestellt worden. N_2 sowie Edelgase setzen die Geschwindigkeit des photochemischen Zerfalls nicht herab. Einige Angaben, welche die Zersetzung von NH_3 unter dem Einfluß radioaktiver Strahlen betreffen[2], seien der Vollständigkeit halber erwähnt.

Zu 7. Molekular- und atomtheoretische Vorstellungen. Zunächst sei eine kurze Übersicht über die größtenteils aus spektroskopischen Daten sowie mittels der Elektronenstoßmethode ermittelten Eigenschaften der Reaktionspartner der NH_3-Synthese gegeben; anschließend wird noch kurz erwähnt werden, was bisher über den Zusammenhang zwischen Atomeigenschaften und Wirkungsweise der Kontaktsubstanzen selbst gesagt werden kann.

H_2-Molekül: Die Dissoziationsenergie zur Spaltung dieses Moleküls in Atome beträgt etwa 97—100 *Cal.*[3]; da die Adsorptionswärme von H_2-Molekeln an Kontaktoberflächen nur wenige *Cal.*, die der *H*-Atome an bestimmten Metallen 40—50 *Cal.* betragen dürfte[4], erscheint eine Dissoziation des H_2 in Atome an der Oberfläche dieser Metalle als durchaus möglich (vgl. auch BORELIUS, TAYLOR l. c. und SIEVERTS[5] und Mitarbeiter).

N_2-Molekül: Aus thermischen Daten und spektroskopischen Vermessungen des Bandenspektrums ergibt sich für die Dissoziationsenergie zur Spaltung dieses Moleküls in Atome der hohe Betrag von 250—290 *Cal.*[6]; würde eine Dissoziation des derart fest zusammenhaltenden Moleküls an geeigneten Kontaktoberflächen bei Temperaturen zwischen 100 und 1000° mit meßbarer Geschwindigkeit vor sich gehen, d. h. erfahrungsgemäß unter Benötigung von Aktivierungswärmen von höchstens etwa 50 *Cal.* pro Grammolekül[7], so ergäbe die thermochemische Bilanz eine Adsorptionswärme des *N*-Atoms an der Kontaktsubstanz von etwa 100—120 *Cal.*, ein Wert, der die Größenordnung von Adsorptionswärmen, auch derjenigen von Atomen, erheblich übersteigt und somit für eine Nitridbildung zwischen Kontaktsubstanz und N_2 spricht. Somit dürfte die „Aktivierung" des N_2-Moleküls an der Kontaktsubstanz eher einer intermediären Nitridbildung als einer Adsorption der *N*-Atome zuzusprechen sein; allerdings ist das entstehende, nur an den aktiven Stellen existenzfähige Nitrid[8] insofern als höchst labil zu betrachten, als bereits die unmittelbare Umgebung der aktiven Stellen (an der normalen Katalysatoroberfläche) ein Gebiet hoher Instabilität für dieses Nitrid darstellt und somit die in diesen „Nitridinseln" enthaltenen *N*-Atome bereits infolge der Wärmeschwingungen zeitweise in Positionen gelangen werden, in denen sie äußerst reaktionsfähig sind[9]; die Unterscheidung zwischen Dissoziation nebst atomarer Adsorption einerseits, Nitridbildung an einzelnen Punkten eines sonst für die Nitridbildung ungeeigneten Systems andererseits, ist demgemäß wohl mehr formaler Natur[10].

Die Frage nach der Größe und der Natur der benötigten Aktivierungswärme und damit nach dem für die Geschwindigkeit maßgebenden Faktor wird für den Fall der Bildung des Lithiumnitrids aufgeworfen[11] und aus dem experimentellen Befund auf eine Aktivierungswärme von 16,4 *Cal.* geschlossen;

---

[1] Vgl. S. 393.

[2] WOURTZEL, *Compt. rend. Acad. Sciences* **158**, 571 [1914]. — USHER, *Chem.-Ztg.* **1910**, 231.

[3] Vgl. F. K. BONHOEFFER, *Ztschr. Elektrochem.* **31**, 521 [1925]. — R. MECKE und M. GUILLERY, *Physikal. Ztschr.* 28, 479, 514 [1927]. — WOHL, *Ztschr. Elektrochem.* **30**, 49 [1924]. — LANGMUIR, *Gen. Elektr. Rev.* **29**, 153 [1926].

[4] Vgl. z. B. POLANYI, *Ztschr. Elektrochem.* **26**, 161, 370 [1920], **27**, 143 [1921]. — H. S. TAYLOR, *Proceed. Roy. Soc. London* (A) **113**, 77 [1926] sowie quantitative Berechnung für verschiedene Metalle: G. BORELIUS, *Ann. Physik* **83**, 121 [1927].

[5] *Ztschr. physikal. Chem.* **77**, 591 [1911], 88, 103, 451 [1914]; *B.* **45**, 221 [1912]; *Ztschr. anorgan. Chem.* **92**, 329 [1915].

[6] R. MECKE und M. GUILLERY, l. c., R. T. BIRGE und H. SPONER, *Phys. Rev.* 28, 259 [1926]; H. GRIMM, *Ztschr. f. Elektrochem.* **31**, 474 [1925]; H. S. TAYLOR, *Proceed. Roy. Soc. London* (A) **113**, 77 [1926]; A. EUCKEN, *A.* **440**, 111 [1924]; LANGMUIR, *Journ. Amer. chem. Soc.* **36**, 1708 [1914].

[7] Ist $Q >$ etwa 50 *Cal.*, so wird der die Reaktionsgeschwindigkeit regulierende Faktor $e^{-\frac{Q}{RT}}$ so klein, daß in der Regel keine meßbaren Umsetzungen mehr zu erwarten sind.

[8] Vgl. hierzu S. 393f.

[9] Vgl. hierzu die Fußnote [4], S. 394, in der analoge Fälle erwähnt sind, welche für gesteigerte Reaktionsfähigkeit der Moleküle an Grenzflächen fester Phasen sprechen.

[10] Die KISTIAKOWSKYschen Messungen (vgl. S. 389) des Ionisierungspotentials des adsorbierten N_2 sprechen nur gegen dessen molekulare Natur; sie lassen aber unseres Erachtens vorerst zwischen der Annahme einer chemischen Bindung der *N*-Atome im Verband eines Nitrids und der einer adsorptiven Bindung am Kontaktmetall noch keine Entscheidung zu.

[11] W. FRANKENBURGER, *Ztschr. Elektrochem.* **32**, 481 [1926].

eine versuchsweise Deutung dieses Energiebetrags geht dahin, daß an der Stoßstelle Metall-N_2-Molekül beide Reaktionspartner sich im einquantigen Oszillationszustand[1] befinden müssen, damit chemische Vereinigung erfolgt. Für die Bildung der Schwermetallnitride aus „aktiven" Metallteilchen und N_2 wurden die Aktivierungswärmen noch nicht ermittelt; somit kann auch über deren Natur nichts ausgesagt und lediglich vermutet werden, daß auch für die Bildung dieser, als Zwischenstufen der NH_3-Synthese in Betracht kommenden Verbindungen eine verstärkte Oszillation des N_2-Moleküls Vorbedingung ist. Interessant ist auch der Befund, daß das *CO*-Molekül mit dem N_2-Molekül eine außergewöhnliche Ähnlichkeit in bezug auf die physikalischen Konstanten besitzt[2], und daß E. BRÜCHE[2] durch neuere Versuche nachgewiesen hat, daß auch die Gruppierung der äußersten Elektronen dieser Moleküle, ihre „Querschnittskurven", außerordentlich einander ähneln[3].

NH_3-Molekül: Über den Bau und die energetischen Verhältnisse des NH_3-Moleküls sind von verschiedener Seite Aussagen gemacht worden[4], die zum Teil sehr eingehend sind und zur Aufstellung eines Molekülmodells führen[5]. Aus einer Zusammenstellung der einschlägigen thermochemischen und molekularphysikalischen Daten ergibt sich als wahrscheinlichster Wert für die Abtrennungsarbeit eines *H*-Atoms aus dem Molekül ein Betrag von 80—100 *Cal.* In Anbetracht dessen, daß sowohl das *H*-Atom als vermutlich auch der entstehende NH_2-Rest unter erheblicher Wärmeentwicklung (für ersteres von etwa 50 *Cal.*) an der Kontaktsubstanz adsorbiert wird, erscheint die Zersetzung von NH_3 nach dem Schema $NH_3 \rightarrow NH_2 + H$ an der Kontaktsubstanz als ebensogut möglich wie die experimentell nachgewiesene[6] Dissoziation des H_2 unter den gleichen Bedingungen. Ob der weitere Verlauf der Umsetzung in der Adsorptionsschicht über NH_2 zu *NH* und N_2 oder über die dimeren Verbindungen NH_2-NH_2, $NH=NH$ und $N\equiv N$ verläuft, läßt sich heute noch nicht entscheiden; jedenfalls sprechen die Feststellungen, daß der Zersetzungsvorgang monomolekular in bezug auf NH_3 verläuft, dafür, daß in der am Kontakt ablaufenden Kettenreaktion die langsamsten, geschwindigkeitsbestimmenden Vorgänge solche sind, bei denen Molekeln bzw. Radikale, die nur 1 *N*-Atom enthalten, dehydriert werden.

Die Frage darnach, warum diese stufenweisen Umsetzungen zwischen N_2 und H_2 nur in Adsorptionsschichten an gewissen Metallen, eben den typischen Kontaktsubstanzen, sich vollziehen, ist, wie bereits erwähnt, mit der Frage nach dem Zustandekommen chemischer Wechselwirkungen schlechthin identisch und ist heute auch angenähert noch nicht zu beantworten. Einige Anhaltspunkte gibt einerseits die Empirik, derzufolge die für die NH_3-Synthese wirksamen Katalysatoren im allgemeinen zur Bildung instabiler Nitride und zur Lösung von H_2 neigen[7], andererseits die Atom- und Molekularphysik, derzufolge die Elemente mit kleinem Atomvolumen[8] und nicht völlig ausgebauten Elektronengruppen sich als katalytisch wirksam erweisen. Die besonders von BOHR[9] entwickelte modellmäßige Deutung dieser Atome[10] mit unvollständigen Untergruppen führt auf Grund spektroskopischen Tatsachenmaterials zum Schluß, daß im Gegensatz zu den Atomen mit vollständig aufgefüllten Elektronenuntergruppen bei diesen Atomen mit „*M*- bzw. *N*-Defekten" die Differenzen zwischen den Energien der Elektronen der äußersten Bahnen, sowie denen der unvollständigen Untergruppen relativ gering sind (in der Größenordnung von RT), so daß Wechsel in der Elektronenbesetzung der äußersten und der Untergruppenbahnen leicht zu erfolgen und relativ leicht zu bewirkende Änderungen in der

---

[1] Vgl. N. BJERRUM, *Ztschr. Elektrochem.* **17**, 731 [1911] sowie neuere Analyse des Bandenspektrums des N_2 durch BIRGE nnd SPONER, *Phys. Rev.* 28, 259 [1926]; MECKE und GUILLERY, l. c.

[2] Vgl. z. B. die Literaturübersicht bei E. BRÜCHE, *Ann. Physik* **83**, 1065 [1927].

[3] In diesem Zusammenhange sei darauf hingewiesen, daß Kontaktsubstanzen, welche zur NH_3-Synthese und somit zur inneratomaren Lockerung der *N-N*-Bindung im N_2-Molekül und der Hydrierung der Bruchstücke zu NH_3 sich eignen, anscheinend auch (wohl über die intermediäre Bildung von Carbonylen) die *C-O*-Bindung im *CO*-Molekül lockern und die Bruchstücke zu $CH_4 + H_2O$ hydrieren („aktives" Eisen, Kobalt, Nickel u. s. w.).

[4] F. HABER, *Verh. d. Deutsch. Phys. Ges.* **21**, 750 [1919]. — K. FAJANS und G. JOOS, *Ztschr. f. Physik* **23**, 1 [1924]. — H. G. GRIMM, *Ztschr. Elektrochem.* **31**, 474 [1925]. — H. S. TAYLOR, *Proceed. Roy. Soc. London* (A) **113**, 77 [1926].

[5] F. HUND, *Ztschr. Physik* **31**, 95; **32**, 1 [1925]. — Die Gestalt der NH_3-Molekel ist nach diesen Berechnungen die eines Tetraeders mit 3 gleichen gleichschenkeligen Seitenflächen, an dessen Spitze das N^{---}Ion und an dessen Basisecken je 1 H^+-Ion sich befinden; die Länge der Seitenkanten bzw. der Basiskanten ist $1{,}35 \cdot 10^{-8}$ bzw. $1{,}4 \cdot 10^{-8}$ *cm.* — Vgl. hierzu auch die röntgenographischen Bestimmungen der Krystallstruktur von festem NH_3 (MARK und POHLAND, *Ztschr. f. Krystallographie* **61**, 532 [1925]).

[6] Vgl. Anmerkung [5], S. 397.

[7] Auch an sich stabile Nitride liefernde Metalle können eine gewisse, für die Ammoniaksynthese zweckdienliche „Labilisierung" erfahren, wenn sie in innige Mischung mit andersartigen Metallen oder Metallverbindungen gebracht werden; vgl. die mannigfachen Beispiele in *D. R. P.* 261 507 und *A. P.* 1 094 194. Ob in diesem Falle oder auch im Falle der Verwendung von Einstoffkatalysatoren eine vorzügliche katalytische Wirkung resultiert, könnte davon abhängen, ob der pulsierende Wechsel von Bildung und Reduktion stark reaktiver „Nitride" mehr oder minder rasch sich vollzieht. Dabei ist aber der Fall des Osmiums und Rutheniums, die ohne jede nachweisbare Fähigkeit der Nitridbildung doch ausgezeichnete Ammoniakkatalysatoren sein können, theoretisch vorerst völlig ungeklärt.

[8] Vgl. O. SCHMIDT, *Ztschr. physikal. Chem.* **118**, 193 [1925].

[9] Vgl. z. B. BOHR und COSTER, *Ztschr. f. Physik* **12**, 342 [1923].

[10] Wegen ihrer Anschaulichkeit wird die BOHRsche Beschreibungsweise für die Atommodelle hier herangezogen, wenn auch die letzten Feinheiten der physikalischen Deutung der Spektren durch die neueren Theorien (HEISENBERG, SCHRÖDINGER) der Quantenmechanik noch umfassender deduziert zu werden vermögen.

Valenzbetätigung der Elemente dieser Art aufzutreten vermögen. V. M. GOLDSCHMIDT[1] weist besonders auf diesen Zusammenhang zwischen der katalytischen Wirkung der Elemente und einem Vorhandensein innerer Defekte in ihrem Elektronenhüllensystem hin, wie dies z. B. bei der *Fe-*, *Pd-* und *Pt-*Gruppe der Fall ist. GOLDSCHMIDT hebt in derselben Arbeit hervor, daß unsere auf röntgenographischem Wege erworbenen Kenntnisse vom Krystallbau den Schluß rechtfertigen, daß in Krystallen häufig Radikalbausteine durch das Kraftfeld der sie umgebenden fremden Atome — besonders wenn diese stark polarisierend wirken — in ihrem Bau aufgelockert werden.

So zeigt sich z. B., daß Gruppen wie CO_3^{--}, MnO_4, N_2 u. s. w. unter dem Einfluß der starken Kraftfelder der umgebenden fremden Gitterkomponenten auseinandergerissen und in gelockertem Zustand eingebaut zu werden vermögen, ein Hinweis darauf, wie etwa auch die „Aktivierung" adsorbierter Molekeln an der Oberfläche von Kontaktsubstanzen zu interpretieren ist. Wir sehen, daß diese aus dem Studium der Krystallstrukturen gewonnene Ansicht mit den im Anschluß an Adsorptionserscheinungen und katalytische Effekte entwickelten Annahmen über die „inneratomare Lockerung" der Reaktionskomponenten im Einklang steht.

Auf die Zusammenhänge zwischen Atomstruktur und chemischem, auch katalytischem Verhalten der Elemente weist ferner R. SWINNE[2] hin, indem er der leichten Vertauschbarkeit der Valenz- und Untergruppenelektronen durch Einführung des Begriffs der „Elektronenisomerie" für die Elemente mit nicht völlig ausgefüllten Untergruppen Rechnung trägt. Je nach der Anordnung der äußersten Elektronen bilden sich nach SWINNEs Ansicht Atome jener Elemente mit verschiedenen magnetischen und chemischen Eigenschaften, z. B. soll die Reaktionsfähigkeit dieser „Isomeren" eine verschiedene sein[3] (Passivitätserscheinungen); auch soll die verschiedene Gruppierung der Valenzelektronen der genannten Elemente sowie ihrer Verbindungen, z. B. der Oxyde, ihrer katalytischen Wirkungsmöglichkeit zugrundeliegen, indem neben der Bildungsmöglichkeit verschiedenartiger Verbindungen der Ablauf mannigfacher Zwischenreaktionen hierdurch gegeben ist. Den Zusammenhang zwischen der Kompliziertheit der Spektren — also des Atomaufbaus — und der katalytischen Wirkung hebt auch C. BOSCH[4] als leitenden Gesichtspunkt bei der Aufsuchung von Kontaktsubstanzen hervor.

Strengere Beziehungen zwischen atomphysikalischen Konstanten und Eignung zur Kontaktwirkung sind bisher, entsprechend der frühen Entwicklungsstufe beider Gebiete, noch nicht aufgefunden worden.

Zusammenfassung. Die theoretische Erfassung der katalytischen Synthese bzw. der katalytischen Zersetzung des Ammoniaks ist ein kompliziertes Problem, da die zugrundeliegenden Erscheinungen letzten Endes auf theoretisch noch nicht geklärten Affinitätsbeziehungen zwischen den Reaktionspartnern und den Kontaktsubstanzen beruhen. Hierzu kommt, daß das Herausschälen dieser Grunderscheinungen aus dem experimentellen Befunde dadurch erschwert wird, daß von den an der Oberfläche der Kontaktsubstanzen erfolgenden, stufenweisen Teilreaktionen nur die am langsamsten sich vollziehenden meßbar sind, daß nur relativ kleine Bruchteile der Katalysatoroberflächen sowohl bezüglich der Adsorption als auch der „Aktivierung" der Reaktionspartner spezifisch wirksam sind, und daß endlich rein physikalische Vorgänge, wie Adsorptions-, Desorptions- und Diffusionsgeschwindigkeiten, bei der praktischen Ausführung des katalytischen Prozesses das Gesamtbild völlig zu verschleiern vermögen.

Dennoch ist es möglich, einige Schlußfolgerungen als im wesentlichen gesichert zu betrachten:

1. Zur Herbeiführung der katalytischen Synthese des NH_3 aus den Elementen ist sowohl eine inneratomare Lockerung der H_2-Molekeln als auch der N_2-Molekeln Vorbedingung; so kann selbst aus H-Atomen und „normalen" N_2-Molekeln NH_3 nicht erhalten werden.

2. Die Aktivierung von H_2 und N_2 geschieht in einer an der Oberfläche der Kontaktsubstanzen sich ausbildenden Adsorptionsschicht, wobei — besonders für die N_2-Aktivierung — nur gewisse „aktive Stellen" der Kontaktoberfläche wirksam sind; Zahl und Grad der Wirksamkeit jener Stellen läßt sich durch Herstellung des Katalysators und Zufügen von Aktivatoren erheblich beeinflussen.

3. Die Aktivierung des H_2 dürfte in einer Dissoziation desselben in Atome, die des N_2 in der Bildung von nitridartigen Verbindungen mit den aktiven Stellen des Metallkontaktes bestehen. Diese „Nitride" sind im allgemeinen als sehr labil zu betrachten, da sie gegenüber dem ganzen, die „Nitridinseln" umgebenden Grundmaterial des Kontaktes völlig instabil sind und der Nitridstickstoff demzufolge an den Grenzflächen: aktive Stellen Grundmaterial außerordentlich erhöhte Reaktionsfähigkeit besitzen muß.

4. Besondere Verhältnisse herrschen bei solchen Zwei- oder Mehrstoff-Katalysatoren, die eine von der Additivität abweichende Wirkung zeigen; hier finden sich erst Anfänge eines tieferen Eindringens in den Reaktionsmechanismus, insbesondere im Anschluß an die Vorstellung von besonders aktiven Punkten.

5. Für die Umsetzung der Reaktionspartner in der Adsorptionsschicht dürfte die zweidimensionale Beweglichkeit der adsorbierten Molekeln wesentlich sein. Die bisherigen Untersuchungen sprechen dafür, daß die Umsetzung in der Adsorptionsschicht sich in Stufen (s. S. 400) vollzieht:

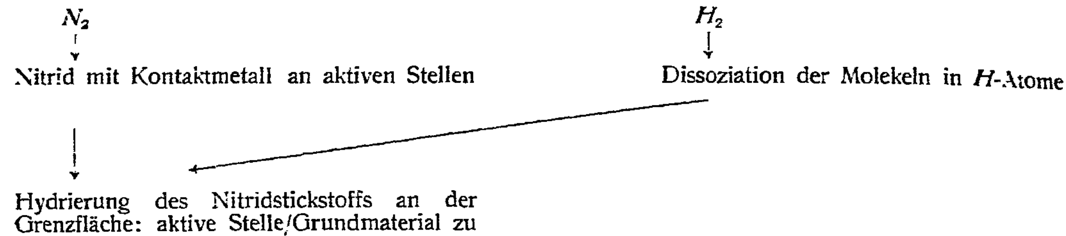
---

[1] *Ztschr. techn. Physik* 7, 264 [1927].

[2] *Ztschr. Elektrochem.* 31, 417 [1925].

[3] Gemäß dieser Ansicht können die „aktiven" Stellen der Katalysatoren als „elektronenisomere" Modifikationen normaler Atome betrachtet werden, nicht wie bisher als normale, nur durch ausgezeichnete örtliche Lagen vom Grundmaterial sich unterscheidende Atome.

[4] *Ztschr. Elektrochem.* 24, 361 [1918].



$\vdots N-H$, weitere Hydrierung zu NH_2 und NH_3 bzw. Zersetzung in umgekehrter Richtung

6. Auch die Möglichkeit eines nichtgequantelten Abtransportes der Reaktionswärmen durch die Kontaktsubstanz dürfte mit zum Ablauf der heterogen-katalytischen NH_3-Synthese beitragen.

7. Die bisherigen Feststellungen über elektrische, photochemische Bildungsweisen des NH_3 sowie die molekularphysikalischen Daten über den Bau der H_2-, N_2- und NH_3-Molekeln widersprechen diesen theoretischen Folgerungen nicht.

D. Die technischen Verfahren.

a) Verfahren der *BASF*[1]. Im Gegensatz zu den Anlagen zur Gewinnung der Ausgangsgase nimmt die Apparatur, in der die Vereinigung zu Ammoniak erfolgt, die eigentliche Hochdruckanlage, in Oppau und Merseburg nur einen verhältnismäßig kleinen Raum ein. Wie aus dem Schema (Abb. 130, S. 378) ersichtlich, passiert das Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch unter einem Druck von etwa 200 *Atm.* den Kontaktofen, in welchem eine partielle Vereinigung von etwa 10—20 *Vol.-%* zu NH_3 stattfindet, und wird durch Umlaufpumpen p_3 in Absorptionstürme *o* gedrückt, in denen es durch unter 200 *Atm.* eingespritztes Wasser von NH_3 befreit wird. Das nicht umgesetzte Gasgemisch kehrt dann in den Kontaktofen zurück, nachdem die zur NH_3-Bildung verbrauchte Gasmenge durch Frischgas ersetzt ist. Das Ammoniakwasser durchläuft den Wasserkühler *R* und wird in Niederdruckbehältern entspannt, von wo es durch Pumpen als 20—25 %iges Ammoniakwasser in große Vorratsbehälter befördert wird.

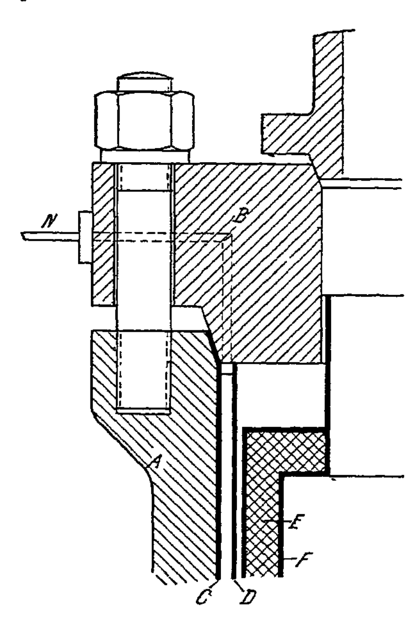


Abb. 135. Schnitt durch den Kontaktofen der *BASF*. *A* Stahlrohr; *B* Deckel; *C* Futterrohr; *D* Stahlrohr; *E* Isolierschicht; *F* Eisenrohr mit Kontaktmasse; *N* Einleitungsrohr für Stickstoff.

Die apparative Durchführung der Synthese gestaltete sich infolge der hierfür notwendigen hohen Drucke und Temperaturen anfänglich sehr schwierig. Doch hat man die Hochdruckapparatur im Laufe der Zeit so verbessern können, daß sie vollkommen betriebssicher ist und keine außergewöhnlichen Reparaturkosten mehr verursacht.

Der eigentliche Apparat für die synthetische Ammoniakbildung, der sog. Kontaktofen, besteht aus einem Stahlrohr *A* von 12 *m* Höhe und 1,1 *m* äußerem Durchmesser (Abb. 135), in welches ein Futterrohr *C* aus weichem Stahl von etwa 2 *cm* Stärke eingezogen ist. Er trägt an jedem Ende einen Flansch und ist mit Stahldeckeln verschlossen. Diese Deckel *B* sind von konischer Form und werden beim Zusammenbau des Ofens hydraulisch auf den ebenfalls konisch endigenden Stahlzylinder gepreßt. Der äußere Stahlzylinder hat eine Wandstärke von etwa 12 *cm* und ist mit Löchern von einigen Millimetern Durchmesser versehen, die gleichmäßig verteilt sind und zum Entweichen des durch das Futterrohr diffundierten

[1] Eingehende Angaben finden sich auch bei PASCAL, Synthèses Industrielles. Paris 1924, S. 48 ff.

Wasserstoffs dienen. Im Inneren des Rohres *C* befindet sich ein konzentrisch angeordnetes Stahlrohr *D*, das durch Reifen in einem Abstand von 1—2 *cm* vom Futterrohr gehalten wird. In den auf diese Weise gebildeten ringförmigen leeren Raum leitet man, um die Betriebssicherheit des Ofens noch zu erhöhen, durch das Rohr *N* Stickstoff ein, wodurch jeder Angriff des Wasserstoffs auf die drucktragende Wand *C* ausgeschlossen und gleichzeitig die Diffusion des Wasserstoffs nach außen praktisch vollkommen vermieden wird (*D. R. P.* 265 295, *BASF*). Konzentrisch zu *D* ist schließlich das eiserne Rohr *F* angeordnet, welches die Kontaktmasse enthält. Es ist von einer Isolierschicht *E* umgeben. Allein der Mantel *A* mit den Deckeln hat ein Gewicht von etwa 60 *t*.

Die Kontaktmasse[1] ist im oberen Teil des Stahlrohres untergebracht, während der untere Teil des Kontaktofens als Wärmeaustauscher ausgebildet ist. Da der Katalysator (tonerdehaltiges Eisen) sich in die Form kleiner harter Stückchen bringen läßt, ist es möglich, große Gasmassen, deren Dichte bei den hohen Drucken der



Abb. 136. Hochdruckbetrieb des Ammoniakwerkes Merseburg.

von Flüssigkeiten ähnlich wird, trotzdem durch meterhohe Schichten ohne allzu großen Widerstand hindurchzuleiten. Abb. 136 stellt eine Ansicht des Kontaktofenbaus im Ammoniakwerk Merseburg dar.

Bei der Inbetriebsetzung wird der Ofen mit komprimiertem Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch gefüllt und elektrisch angeheizt. Wenn die Kontaktmasse auf etwa 500° erhitzt ist, so ist keine weitere Wärmezufuhr mehr nötig, da die Umsetzungstemperatur durch die bei der Katalyse freiwerdende Wärme aufrecht erhalten wird. Für die Weiterverarbeitung wird das Ammoniak zum Teil gasförmig gebraucht (s. Teil *E*). Für diesen Fall ist eine Kolonne vorgesehen, in die unten Dampf eingeleitet und auf die oben die wässerige Ammoniaklösung aufgegeben wird. Das entweichende

[1] Über die Herstellungsweise des Katalysators sind keine genauen Angaben bekanntgeworden. Nach Pascal (S. 55) stellt er kleine Körner (*D* = 5,6) von 10—12 *mm* Durchmesser dar, die aus porösem Eisen bestehen, das 4—6% Al_2O_3 enthält. Er wird erhalten, indem man entweder ein Gemisch von Eisen- und Aluminiumhydroxyd ausfällt, filtriert, wäscht, granuliert und bei einer Temperatur reduziert, woselbst die Masse zu sintern beginnt. Man kann auch, was zweckmäßiger ist, ein Gemisch von Eisen und Al_2O_3, ev. noch von etwas Kali, in einer oxydischen Atmosphäre schmelzen und die Schmelze in dünne Platten gießen. Der Kontaktofen enthält etwa 750 *l* Kontaktmasse, entsprechend etwa 2 *t*. 1 *l* Kontaktmasse soll bei den Arbeitsbedingungen pro Stunde ungefähr 1 *kg* NH_3 liefern; da die Ausbeute an NH_3 bei jedem Durchgang des Gasgemisches durch den Kontakt etwa 6% betragen soll, so gehen pro Stunde 150 m^3 = etwa 10 *t* Gas durch den Kontaktofen, wobei das Gas etwa 20″ in Berührung mit dem Kontakt ist. Ullmann.

Ammoniakgas durchstreicht einen Kühler und wird in einem Gasbehälter aufgefangen. Dieser hat einen Wasserverschluß; auf dem Wasser befindet sich eine Ölschicht, um die Sättigung des Wassers mit Ammoniak zu verhindern.

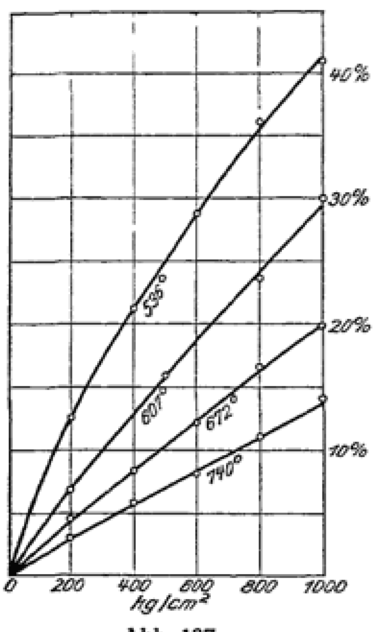
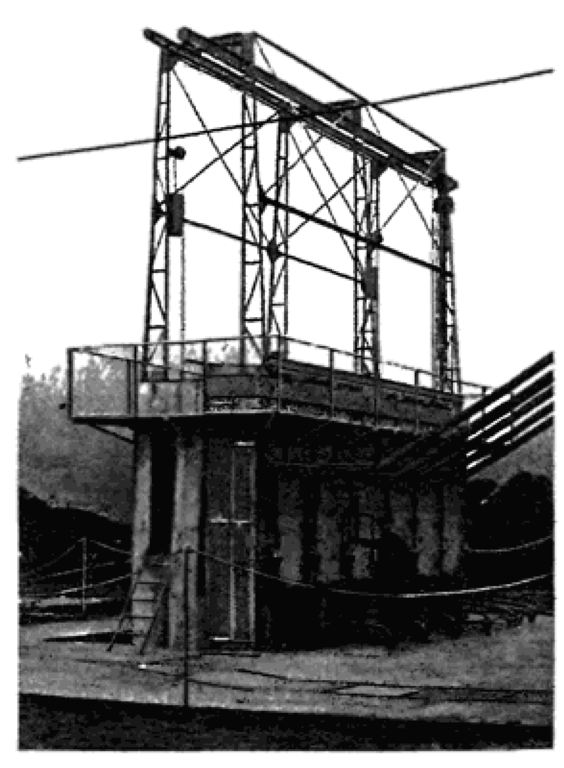


Abb. 137. Ammoniakgleichgewicht bis 1000 *kg* Druck.

Die in der Nachkriegszeit im Ausland in größerer Zahl entstandenen Anlagen zur Gewinnung von synthetischem Ammoniak dürften der Oppauer Anlage in vielen Einzelheiten ähnlich sein; ist diese doch während des Waffenstillstandes von zahlreichen technischen Kommissionen der Ententestaaten eingehend besichtigt und auch beschrieben worden.

Die Bemühungen, Eigenes zu schaffen — ohne freilich dem HABER-BOSCH-Verfahren gegenüber etwas grundsätzlich Neues zu bringen — gehen nach zwei Richtungen: Arbeiten bei niedrigeren Drucken und, den physikalisch-chemischen Bedingungen entsprechend, tieferen Temperaturen einerseits, bei erheblich höheren Drucken andererseits.

b) CLAUDE-Verfahren. Als Vertreter der letzten Kategorie ist das von GEORGES CLAUDE in Frankreich entwickelte sog. Hyperdruckverfahren zu nennen, welches bei etwa 1000 *Atm.* arbeitet. Wie aus der Kurvenzeichnung (Abb. 137) ersichtlich, die auf Messungsergebnissen CLAUDES beruht (*Compt. rend. Acad. Sciences* **169**, 1039 [1919]), steigt der Gleichgewichtsdruck des Ammoniaks annähernd linear mit dem Gesamtdruck des Reaktionsgasgemisches an. Dieser Anstieg ist umso steiler, je niedriger die Reaktionstemperatur ist, so daß theoretisch die Möglichkeit besteht, bei 550° und 1000 *Atm.* schon bei einmaligem Überleiten etwa 40% des Gasgemisches zu Ammoniak zu vereinigen. Wenn diese hohe Ausbeute praktisch auch nicht erreicht wird, so kann doch beim Arbeiten mit diesen hohen Drucken auf eine Kreislaufführung des Gases unter Umständen verzichtet werden, wozu CLAUDE aus patentrechtlichen Gründen zunächst gezwungen war. Neuerdings scheint das Verfahren jedoch mit Kreislauf zu arbeiten (s. S. 404)[1].


Abb. 138. Blockhaus mit Kontaktöfen nach CLAUDE.

Einen besonderen Vorteil seiner Arbeitsweise erblickt CLAUDE in der Verkleinerung der Reaktionsräume und der dadurch bedingten Materialersparnis (Abb. 138). Nach dem Urteil HACKSPILLS (L'Azote 1922, S. 126) ist dagegen das Arbeiten mit so hohen Drucken in einer Großanlage in

[1] Die Kreislaufpatente der *BASF*: *F. P.* 406943 und 417940 sind 1924 bzw. 1925 erloschen.

Anbetracht der Kostspieligkeit des von CLAUDE verwendeten Ofenmaterials (nach PASCAL [Synthèses Industrielles. Paris 1924, S. 67] wahrscheinlich eine Nickel-Chrom-Wolfram-Legierung) unwirtschaftlich. Die beim Arbeiten mit 1000 *Atm.* zu leistende Kompressionsarbeit ist nicht wesentlich größer als bei 200 *Atm.*, da sie logarithmisch vom Druck abhängt (Abb. 139).

Da das den Katalysator verlassende Gasgemisch eine relativ hohe Ammoniakkonzentration besitzt, wird die überwiegende Menge des Ammoniaks schon durch einfache Wasserkühlung in flüssiger Form abgeschieden. Trotz gewisser Vorzüge haben offenbar eine Reihe von Nachteilen eine schnellere Entwicklung des Verfahrens bisher verhindert. Die Beseitigung dieser Mißstände ist anscheinend bis heute noch nicht geglückt. Schwierigkeiten bereitet unter anderem die Abführung der durch

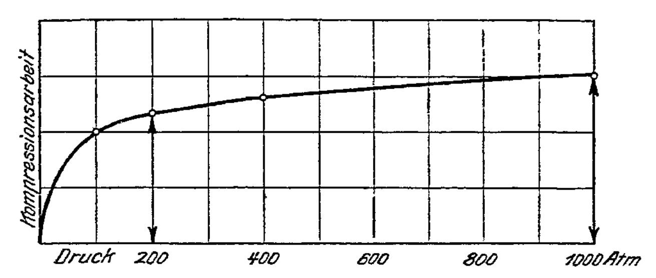


Abb. 139. Verhältnis der Kompressionsarbeit zum Druck.

die hohen Drucke außerordentlich gesteigerten Reaktionswärme, welche sowohl den Katalysator wie auch den Kontaktofen schädigt. Die auftretenden Wärmetönungen würden nach einer Rechnung von CLAUDE genügen, den Katalysator bei vollständiger Isolierung und Umsetzung auf etwa 1000° zu erhitzen. Einer Außenkühlung hat bisher keiner der verwendeten Hochdruckstähle standgehalten.

Unter diesen Umständen ist es begreiflich, daß die Lebensdauer des Kontaktes eine recht geringe ist (CLAUDE spricht von einer mittleren Lebensdauer von 200—300 h) (*Compt. rend. Acad. Sciences* **174**, 682 [1922]). Zweifellos ist das trotz der Anbringung auswechselbarer Katalysatorgefäße in Kartuschenform ein großer Nachteil für das kontinuierliche Arbeiten einer Großapparatur.

Abb. 140 zeigt schematisch den Gang des CLAUDE-Prozesses nach Angaben der SOCIÉTÉ L'AIR LIQUIDE. Die Gewinnung und Reinigung des Wasserstoffs geschieht in ähnlicher Weise, wie LINDE es in Deutschland auf Grund des *D. R. P.* 301 984 von BRONN entwickelt hat (s. Abschnitt *B*, S. 381). Das Koksofengas wird in *2* komprimiert, gelangt durch den mit Schweröl beschickten Benzolwäscher *3* und den Kohlensäurewäscher *4* in den Trockenturm *5* und den Gastrennungsapparat *6*, der unter Leistung äußerer Arbeit das Gasgemisch auseinanderfraktioniert. Die kondensierbaren Bestandteile, mit einem Gehalt von etwa 50% Methan, verlassen den Apparat durch *8*, während der bereits mit etwa 20% Stickstoff vermischte Wasserstoff zum Gasometer *9* geleitet wird und von dort in den Brenner *12* gelangt, in dem er mit der zur Herstellung des Stickstoff-Wasserstoff-Gemisches erforderlichen Luftmenge verbrannt wird. Das Gasgemisch gibt im Kühler *13* das Reaktionswasser ab, wird durch den „Hyperkompressor" *14* in mehreren Stufen bis auf 1000 *Atm.* gepreßt und tritt zunächst in das mit verbrauchtem Betriebskontakt gefüllte Reaktionsrohr 16_1. Bei etwa 400° wird hier das Gas von Kohlenoxyd unter Bildung von Methan und Wasserdampf nach $CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$ befreit. Das Reaktionswasser[1] wird in 17_1 und 18_1 durch Kühlung kondensiert. Das *CO*-freie Gas, dessen Methangehalt nicht nachteilig wirken soll, passiert nunmehr die eigentliche Kontaktapparatur. Sie besteht aus

[1] Dieses enthält nach CLAUDE (*Compt. rend. Acad. Sciences* **182**, 879) bis zu 25% Methylalkohol, der gemäß $CO + 2H_2 = CH_3 \cdot OH$ entsteht.

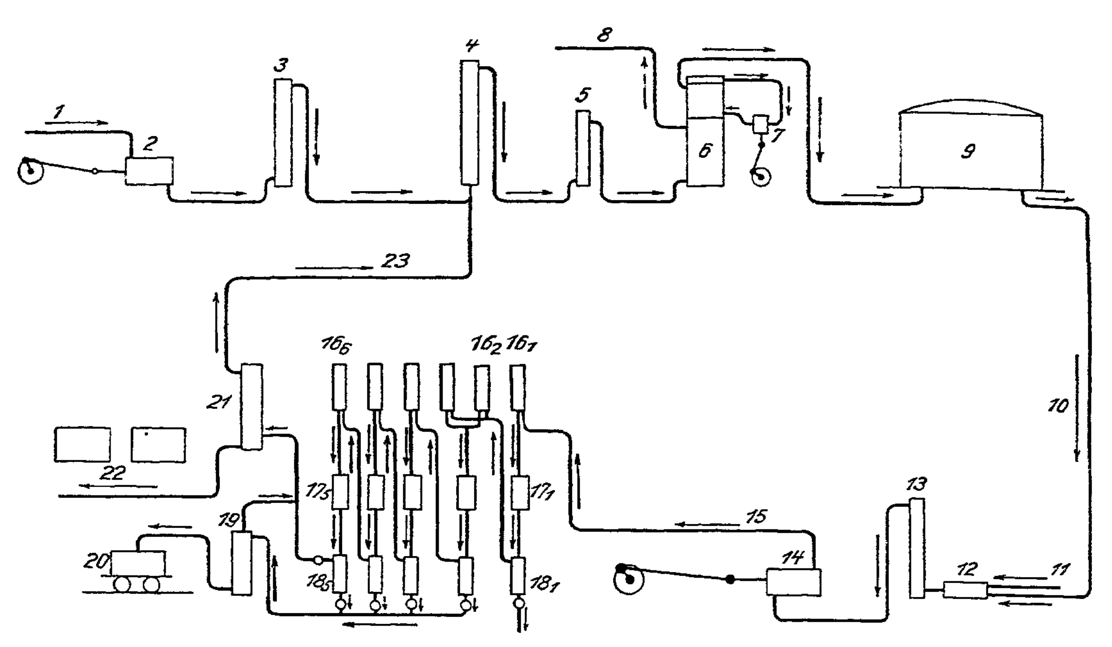


Abb. 140. Schema für das Verfahren von CLAUDE zur Gewinnung von synthetischem Ammoniak aus Koksofengas.

1 Gas aus den Koksöfen.
2 Kompressor.
3 Benzolwäscher.
4 Kohlensäurewäscher.
5 Trockenturm.
6 Gastrennapparat zur Gewinnung von Wasserstoff.
7 Expansionsapparat.
8 Gasleitung für die abgetrennten Gase zur Kokerei.
9 Wasserstoffgasometer.
10 Wasserstoffleitung.
11 Luftzutritt zu dem Brenner *12*.
12 Brenner zur Gewinnung von Stickstoff aus Luft und Wasserstoff.
13 Kühler.
14 Hyperkompressor.
15 Leitung für das Stickstoff-Wasserstoffgemisch.
16_1, 17_1 und 18_1. Vorreiniger zur Entfernung des Kohlenoxydes und Wassers.
16_2-16_6 Katalysatorröhren.
17_2-17_5 Kühler.
18_2-18_5 Ammoniakabscheider.
19 Sammelgefäß für flüssiges Ammoniak.
20 Transportgefäß für Ammoniak.
21 Wäscher für Ammoniak.
22 Leitung für Ammoniakwasser.
23 Rückleitung des nicht katalysierten Gasgemisches in den Kreislauf.

einem Satz von 5 Kontaktkammern 16_2-16_6, von denen die beiden ersten parallel, die darauffolgenden hintereinander geschaltet sind. Hinter jeder Kammer folgt ein Kühler 17_2-17_5 und Ammoniakabscheider 18_2-18_5, mit Ausnahme der Kammern 16_2 und 16_3, die einen gemeinsamen Kühler und Abscheider besitzen. Das flüssige Ammoniak gelangt in das Sammelgefäß *19* und in das Transportgefäß *20*, während die Abgase auf die durch den Kompressor *2* bestimmte Druckstufe (20—25 *Atm.*) entspannt und von ihrem Ammoniakgehalt im Wäscher *21* befreit werden. Das Ammoniakwasser wird durch *22* abgezapft, die ammoniakfreien Restgase treten vor dem Kohlensäurewäscher *4* wieder in den Kreislauf ein. Im Gegensatz zu dem Verfahren der *BASF* geht also bei CLAUDE ein Teil der Kompressionsarbeit durch das Entspannen der Abgase verloren und muß beim Wiederkomprimieren des Restgases erneut aufgewendet werden.

Die Konstruktion der Kontaktrohre zeigt Abb. 141, die einem Vortrag CLAUDES (La synthèse de l'ammoniaque, Bulletin de la Société belge des Ingénieurs et des Industriels, Bd. 5 [1924]) entnommen ist. Darnach besteht das Kontaktrohr aus einem am oberen Ende verstärkten drucktragenden Mantel *M* von 1,50 *m* Länge und 24 *cm* äußerem bzw. 10 *cm* innerem Durchmesser (PASCAL, Synthèses Industrielles S. 67), der mit einem metallenen Kopfstück *T* fest verschraubt ist. Der Innenraum ist durch ein konzentrisches Rohr, dessen Oberfläche mit einer von

unten nach oben dünner werdenden Isolierschicht *E* belegt ist, in zwei Teile abgeteilt. Das hochkomprimierte Gasgemisch tritt bei *A* mit Zimmertemperatur ein, streicht an der Außenwandung von *E* empor, gelangt bei *B* auf den Katalysator, durchstreicht diesen von oben nach unten und tritt bei *C* aus dem Kontaktapparat aus. Ist einmal die Reaktion mit Hilfe elektrischer Außenbeheizung (PASCAL, S. 68) eingeleitet, so soll der Wärmeaustausch das emporsteigende Gasgemisch beim Erreichen der Zone *B* gerade bis auf 500° erwärmt haben. Die in der Strömungsrichtung der durch den Katalysator streichenden Gase allmählich an Stärke zunehmende Isolierschicht *E* bewirkt, daß diese Temperatur durch die ganze Kontaktmasse hindurch erhalten bleibt; denn die im oberen Teil des Kontaktes entwickelte hohe Reaktionswärme wird zu einem großen Teil an das kalte eintretende Gas abgegeben, während die geringeren, im unteren Teil des Katalysators entwickelten Wärmemengen durch die an dieser Stelle stärkere Isolierschicht weitgehend zurückgehalten werden. Dem Übelstand, daß die Aktivität des Katalysators und damit die Reaktionswärme mit der Zeit nachläßt, sucht CLAUDE anscheinend dadurch zu begegnen, daß er die Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemisches entsprechend verändert, eine Maßnahme, die natürlich auf Kosten der Wirtschaftlichkeit gehen muß. Über die Herstellung des Katalysators macht PASCAL (a. a. O.) einige Angaben. Darnach wird Eisen vor dem Gebläse mit überschüssigem Sauerstoff zu Fe_3O_4 geschmolzen. Der Schmelze wird in einem Tiegel etwa 1% Kalk oder Magnesia zugesetzt und das Gemisch in Wasser gegossen. Die Körner von 2—4 *mm* werden abgesiebt und im Kontaktrohr zu porösem Eisen reduziert. Die Parallele zu dem aktivierten Eisen der *BASF* ist unverkennbar. Nach demselben Autor soll CLAUDE mit 1 *kg* Kontaktmasse 6 *kg* NH_3 pro Stunde erzeugen können, allerdings bei einer Strömungsgeschwindigkeit, die nur etwa die Hälfte der bei der *BASF* angewendeten beträgt.

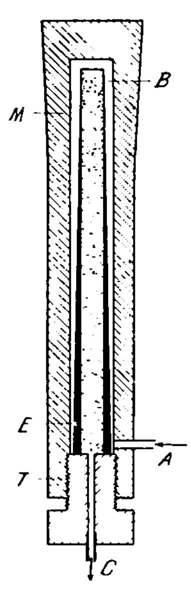


Abb. 141. Kontaktofen nach CLAUDE. *A* Gaseintritt; *B* Eintritt der Gase in den Katalysator; *C* Gasaustritt; *E* Isolationsschicht; *M* Mantel; *T* Verschlußstück.

CLAUDE hat einen Teil seiner Ergebnisse auch in wissenschaftlichen Zeitschriften veröffentlicht (*Compt. rend. Acad. Sciences* **169**, 649 und 1039 [1919]; **170**, 174 [1920]; **172**, 442; **174**, 157 und 680; *Chim. et Ind.* **3**, 5 [1921]; **11**, 1055 [1924]; Bulletin de la Soc. Belge des Ingén. et des Industriels **5**, No. 1 [1924]). Die wichtigsten Patente, meist der SOCIÉTÉ L'AIR LIQUIDE gehörend, sind in Deutschland die *D. R. P.* 341 230, 358 021, 359 900, 362 253, 365 011, 373 913 und 404 687. Ein dem *F. P.* 503 281 entsprechendes deutsches Patent, durch welches generell das Arbeiten bei Drucken über 400 *Atm.* unter Schutz gestellt werden sollte, ist CLAUDE versagt worden, da dies schon Gegenstand des *D. R. P.* 238 450 der *BASF* ist.

c) FAUSER-Verfahren. In Italien werden wie in Frankreich lebhafte Anstrengungen zur Schaffung einer eigenen Stickstoffindustrie gemacht. In der Hauptsache stützen sich die dort errichteten Anlagen auf die Patente von FAUSER und CASALE. Das Wesentliche bei FAUSER ist eine besondere Zelle zur elektrolytischen Gewinnung des Wasserstoffs. Außerdem hat er eine spezielle Art der Vorwärmung und der Gasführung im Kontaktraum.

Die von FAUSER konstruierte elektrolytische Zelle zur Wasserstoffgewinnung wurde oben (S. 381) beschrieben. Abb. 142 zeigt das Schema einer von der MONTECATINI-GESELLSCHAFT in Meran errichteten FAUSER-Anlage. Das Gasgemisch $N_2 + 3H_2$ wird mittels des Kompressors *C* aus dem Gasometer *D* angesaugt und mit 250 *Atm.* in den Kreislauf gedrückt. Das Gas tritt unten bei *E* in den etwa 8 *m* hohen Kontaktofen ein, steigt im Wärmeaustauscher *F* empor und umströmt darauf das

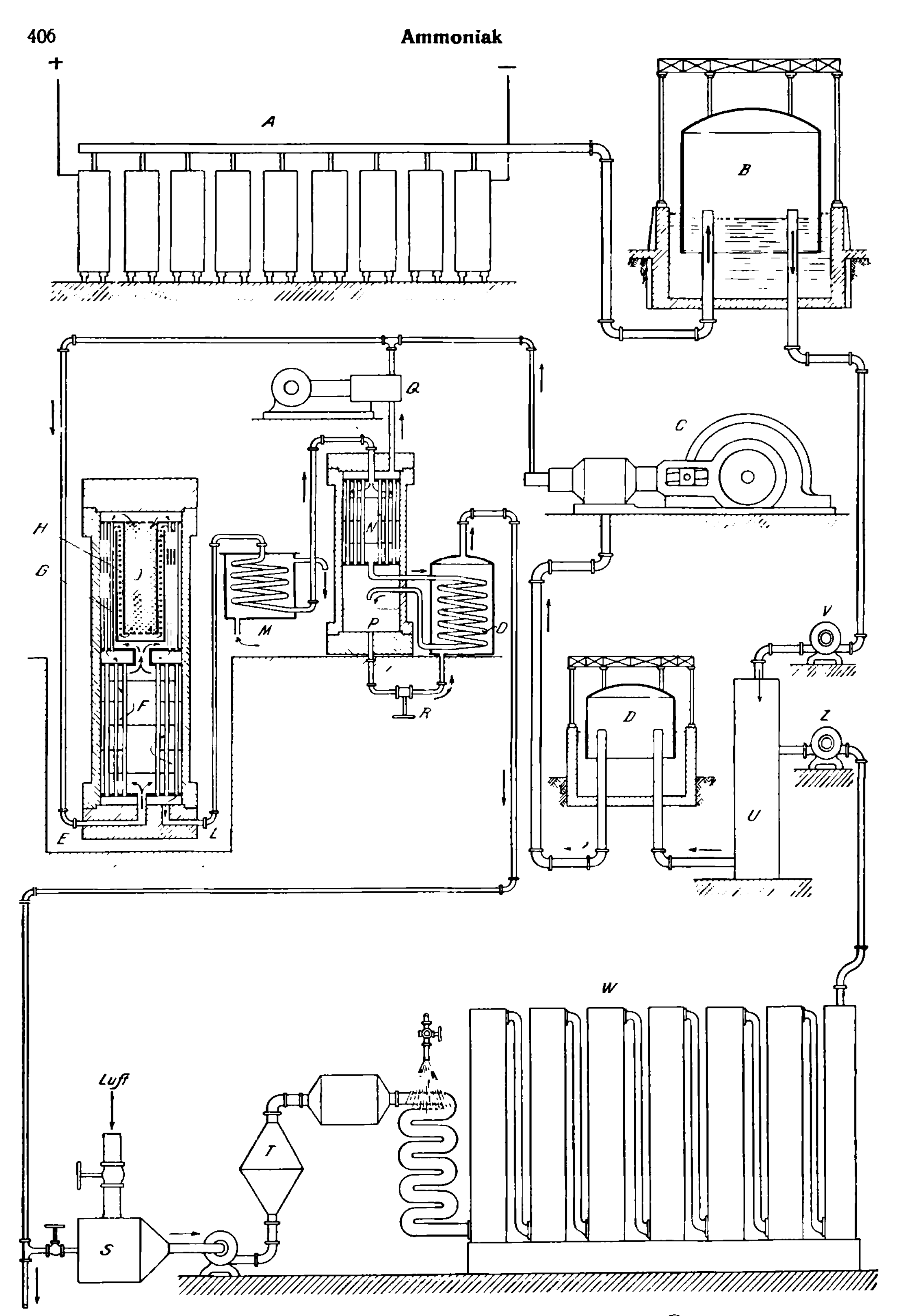


Abb. 142. Schema für die Herstellung von synthetischem Ammoniak nach FAUSER.
A Elektrolyseure für die Herstellung von Wasserstoff; *B* Wasserstoffgasometer; *C* Kompressor; *D* Gasometer für das Gemisch von $N_2 + H_2$; *E* Gaseintritt in den Kontaktofen; *F*, *G* Wärmeaustauschapparat; *H* Elektrische Widerstandserhitzung; *I* Kontaktraum; *L* Gasaustritt aus dem Kontaktofen; *M* Wasserkühler; *N* Wärmeaustauschapparat; *O* Kühler für das gebildete Ammoniak; *P* Ammoniakabscheider; *Q* Zirkulationspumpe; *R* Hahn für flüssiges Ammoniak; *S* Mischkammer für Ammoniak und Luft; *T* Verbrennungselement; *U* Mischkammer für die Gewinnung des $N_2 + H_2$-Gemisches; *W* Salpetersäureabsorptionstürme; *V*, *Z* Gasuhren.

im äußeren Teile des Ofens angebrachte Röhrenbündel *G*. Am obersten Punkte des Ofens angelangt, kehrt sich die Strömungsrichtung der Gase um. Das Gemisch gelangt an einer als Vorheizung dienender elektrischen Heizspirale *H* vorbei zu dem eigentlichen Kontaktraum *I*, der wiederum von unten nach oben durchströmt wird. Die Reaktionswärme hält den Kontakt auf der gewünschten Temperatur von 500°, die Heizspirale ist dann ausgeschaltet. Das ammoniakhaltige Gasgemisch gibt beim Herabströmen durch die Röhrenbündel einen Teil seiner Wärme an das eintretende Kreislaufgas ab, verläßt den Kontaktofen bei *L* und kühlt sich im Wasserkühler *M* weiter ab. Es folgt die eigentliche Kondensationsanlage, bestehend aus dem Röhrenkühler *N* und dem Schlangenkühler *O*, für den die erforderliche Kondensationskälte durch Ammoniak, das bei Atmosphärendruck verdampft, geliefert wird. In *N* wird die Kühlung durch das kalte Restgas besorgt, das mittels der Pumpe *Q* wieder in den Kreislauf geführt wird. In *P* sammelt sich das kondensierte Ammoniak an.

In einer älteren Anlage führt FAUSER nach *Rev. des Prod. chim.* **12**, 401 [1923] und *D. R. P.* 392408 [1922] zusammen mit dem Gasgemisch etwas Wasser in den Kreislauf ein, das einerseits als Schmiermittel für die Kompressoren dient, andererseits die letzten Reste des Ammoniaks aus dem Kreislaufgas herauswaschen soll.

Wie man sieht, schließt sich das FAUSER-Verfahren in vielen Einzelheiten an das deutsche Vorbild an.

Während der für das Verfahren nötige Wasserstoff durch die Elektrolyseure *A* erzeugt wird, wird der Stickstoff aus den Restgasen der Ammoniakverbrennung, die in *T* erfolgt, gewonnen. Diese Restgase enthalten 2—3% Sauerstoff sowie etwa 0,01% *NO* und werden behufs Reinigung bei etwa 400° über einen Kupferkatalysator geleitet.

Den Katalysator für die Synthese stellt FAUSER aus Eisenoxyd unter Zusatz von 4—5% Aktivatoren her. Der Gestehungspreis soll etwa 25 Pf. pro 1 *kg* betragen. Das Katalysatorrohr, das für die Produktion von 10 *t* NH_3 pro Tag dient, enthält ungefähr 1500 *kg* Kontaktmasse, die nach etwa 6 Monaten regeneriert werden muß, so daß also pro 1 *kg* etwa 1100 *kg* NH_3 hergestellt werden können.

d) CASALE-Verfahren. Der CASALE-Prozeß unterscheidet sich in einigen Punkten vielleicht etwas mehr vom Verfahren der *BASF*. CASALE wendet Drucke bis zu 800 *Atm.* an. Unter diesen Umständen wird die pro Volumeneinheit des Kontaktes erzeugte Reaktionswärme wie bei CLAUDE bereits so groß, daß besondere Maßnahmen getroffen werden müssen, um den Kontakt auf der günstigsten Reaktionstemperatur (etwa 500°) zu halten. CASALE erreicht dies dadurch, daß er das Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch mit etwa 3% Ammoniak in die Kontaktkammer treten läßt. Durch diesen Kunstgriff gelingt es zwar, die Reaktionswärme in erträglichen Grenzen zu halten, aber die Leistung des Kontaktofens wird naturgemäß dadurch beeinträchtigt, so daß der besondere Vorteil des Verfahrens wieder in Frage gestellt wird. Dieser Ammoniakzusatz soll daneben noch den Vorteil besitzen, die Lebensdauer des Kontakts zu erhöhen.

Abb. 143 zeigt schematisch die Anordnung einer CASALE-Anlage nach Angabe der CASALE S. A. Das Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch soll in der Anlage der SOCIETA ITALIANA AMMONIACA SYNTHETICA in Terni durch die Ölkompressoren *2* mit direkt gekuppeltem Motor in 6 Stufen auf 800 *Atm.* zusammengedrückt werden. Das Gas passiert einen Ölabscheider *4*, einen Reiniger *5* und tritt dann in das Kontaktrohr *6*, in dem etwa 20% des Gasgemisches in Ammoniak umgewandelt werden. Das mit etwa 200° aus dem Rohr austretende Gas wird von einem gewöhnlichen Wasserkühler *7* gekühlt und gibt Ammoniak in dem Abscheider *8* in flüssiger Form ab. Das Restgas mit etwa 3% Ammoniak geht durch die Pumpe *3* in den Kreislauf zurück. Das flüssige Ammoniak wird, auf 20 *Atm.* entspannt, in

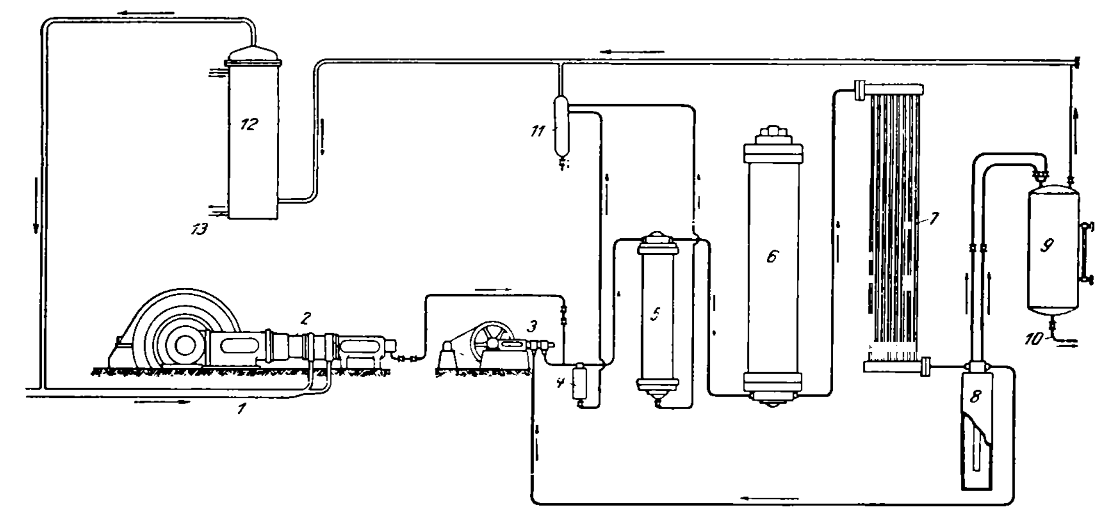


Abb. 143. Schema für die Herstellung von synthetischem Ammoniak nach CASALE.

1 Eintrittsrohr für das Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff.
2 Kompressor mit direkt gekuppeltem Motor.
3 Zirkulationspumpe.
4 Ölabscheider.
5 Reiniger.
6 Kontaktofen.
7 Kühler.
8 Reservoir für Ammoniak unter Hochdruck.
9 Reservoir für Ammoniak unter niederem Druck.
10 Ammoniakentnahmehahn.
11 Ölabscheider.
12 Kolonne zur Wiedergewinnung des Ammoniaks.
13 Austritt von Ammoniakwasser.

Vorratsbehälter *9* geleitet, aus denen es durch den Hahn *10* nach Bedarf entnommen wird. Die Abgase des Niederdruckbehälters *9* geben ihren Ammoniakgehalt an Wasser in der Kolonne *12* ab.

Abb. 144 zeigt die Gewinnung des Wasserstoff-Stickstoff-Gemisches durch Verbrennung von Wasserstoff in Luft.

Die Konstruktion des Kontaktrohrs ist CASALE durch eine Reihe von Patenten geschützt (*D. R. P.* 359974, 374773 und 374775). Es besteht (Abb. 145 nach MIOLATI, *Giorn. Chim. ind. appl.* 5, 439 [1923]) aus einem äußeren drucktragenden Mantel, der zu beiden Seiten durch Kappen verschlossen ist, und einer Reihe von konzentrischen Rohren.

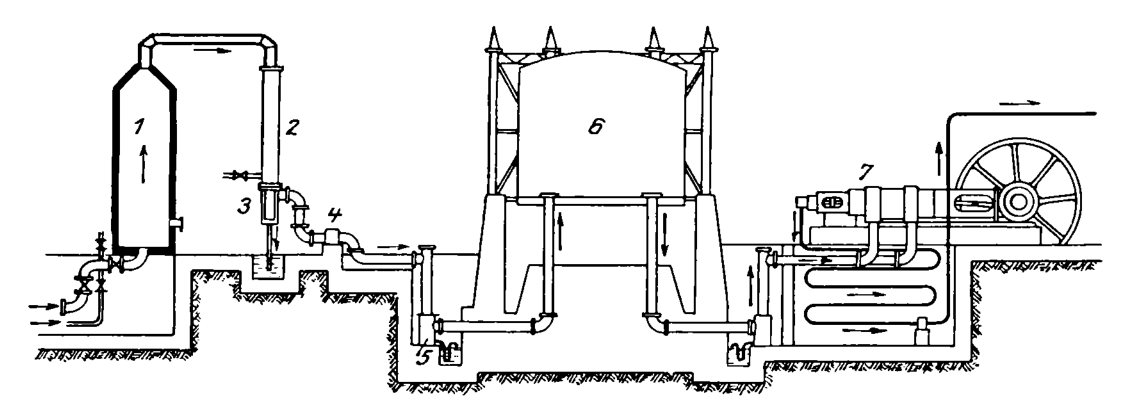


Abb. 144. Schema für die Gewinnung und Komprimierung des Gemisches von Stickstoff und Wasserstoff nach dem CASALE-Verfahren.

1 Brenner.
2 Kühler.
3 Abscheider für das gebildete synthetische Wasser.
4 Ventilator.
5 Abscheider.
6 Gasometer für das Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff.
7 Kompressor für das Gemisch.

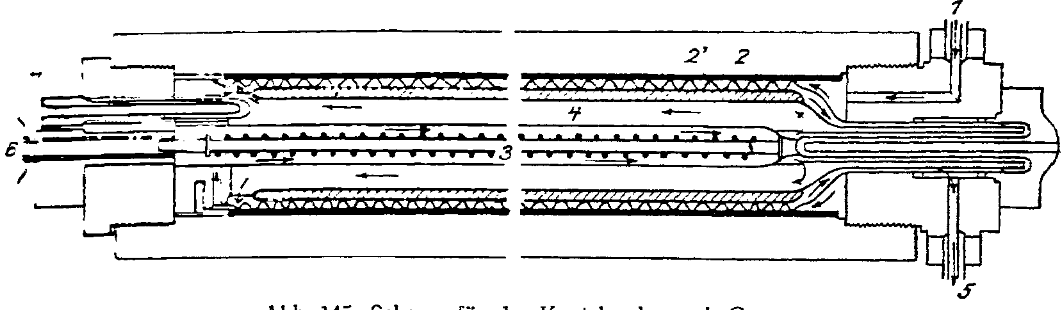


Abb. 145. Schema für das Kontaktrohr nach CASALE.

1 Eintritt des Stickstoff-Wasserstoff-Gemisches.
2, 2[1] Wärmeaustauscher.
3 Elektrische Widerstandserhitzung.
4 Katalysatorkammer.
5 Austritt des gebildeten Ammoniaks.
6 Stromzuführung für *3*.
7 Pyrometer.

In dem innersten Rohr befindet sich ein Heizwiderstand *3*, der an einem Träger befestigt ist, um eine Berührung mit der Rohrwandung zu vermeiden. In dem ringförmigen Raum, der durch die Außenwand des innersten Rohres und die innere Wandung eines zweiten Rohres mit größerem Durchmesser gebildet wird, befindet sich die Kontaktmasse *4*. Der Zwischenraum zwischen der mit einer nichtleitenden Schicht isolierten Außenwand der Kontaktkammer und der inneren Wandung des Druckrohres ist durch eine gewellte Wand derart unterteilt, daß man zwei ringförmige konzentrische Räume *2* und *2*[1] erhält, die als Wärmeaustauscher wirken. Das Gasgemisch tritt durch *1* in den äußeren Zwischenraum *2* ein, geht von dort in den inneren Raum *3*, wo sich der Heizwiderstand befindet, passiert darauf den Kontakt *4* und streicht endlich in entgegengesetzter Richtung zu den eintretenden Gasen durch *2*[1]. Diese Konstruktion soll nach MIOLATI[1] ein Temperaturgefälle von mehreren hundert Grad zwischen dem Katalysatorraum und der drucktragenden Wand gewährleisten, so daß sich die Anwendung von Spezialstählen für die Druckrohre erübrige.

Der Kontakt besteht aus Eisen mit aktivierenden Zusätzen. Nach *Ö. P.* 97665 wird er durch sehr hohes Erhitzen im Sauerstoffstrom hergestellt.

e) Amerikanische Verfahren. In den Vereinigten Staaten ist man in bezug auf die Höhe des Druckes den entgegengesetzten Weg gegangen wie in Frankreich und Italien. In einer der ATMOSPHERIC NITROGEN CORP. gehörenden Anlage in Syracuse, New York, welche täglich 22 *t* Stickstoff binden soll, wird mit einem Druck unter 100 *Atm.* gearbeitet (*Journ. Soc. chem. Ind.* 46, 313 [1927]).

Da die ATMOSPHERIC NITROGEN CORP. eine Tochtergesellschaft der GENERAL CHEMICAL CO. ist, so geht man in der Annahme wohl nicht fehl, daß daselbst auch das von DE JAHN modifizierte HABER-BOSCH-Verfahren angewendet wird. Nach den Angaben von PASCAL (l. c.) wird das rohe Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch durch Waschen mit H_2O unter Druck vom CO_2 befreit, das CO mittels ammoniakalischer Cuprocarbonatlösung entfernt und hierauf mit Natronkalk und Natriumamid (*A. P.* 1 436 949 [1912]) bestens getrocknet. Der Katalysator, der sich durch sehr lange Lebensdauer auszeichnen soll, dürfte aus Eisen (mit $NaNH_2$) unter Verwendung von Bimsstein als Trägersubstanz (*A. P.* 1 141 947/8 [1913], 1 143 366 [1914], 1 151 537 [1914], 1 159 364/5 [1915]) bestehen. Bei einem Druck von etwa 90 *Atm.* sollen 6—9% NH_3 gewonnen werden. Da der Katalysator sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit ist, so wird das gebildete NH_3 entweder verflüssigt oder mit Schwefelsäure dem katalysierten Gase entzogen. Über die meist den amerikanischen Patentschriften entnommenen Abbildungen der Reiniger, Kontaktöfen u. s. w., s. PASCAL, S. 60 ff.

[1] loc. cit.

Zwei weitere durch die NITROGEN ENGINEERING CORP., New York, errichtete Anlagen an den Niagara-Fällen und in Peoria (Illinois) lehnen sich so eng an das HABER-BOSCH-Verfahren an, daß eine Beschreibung des Verfahrens sich erübrigt. Erwähnt sei nur, daß die Kontaktöfen, die wie im HABER-BOSCH-Verfahren im oberen Teil den Kontakt enthalten, dagegen unten als Wärmeaustauscher ausgebildet sind, aus einer Chrom-Vanadium-Stahllegierung bestehen. Ihre Abmessungen sind denen der *BASF*-Öfen analog. Beim Anfahren wird das Gasgemisch in einer Zweigleitung außerhalb des Kontaktofens vorgewärmt. Als besondere Vorzüge werden hervorgehoben: eine sehr sorgfältige Gasreinigung (bis auf 0,003% schädliche Bestandteile), Dauerhaftigkeit des Katalysators (anscheinend Magnetit mit aktivierenden Zusätzen im elektrischen Ofen präpariert) und besonders hoher Umsatz (20—22% bei 300 *Atm.*), der es ermöglicht, das Ammoniak ohne Kältemaschinen direkt flüssig abzuscheiden. Die Peoria-Anlage, in der Wasserstoff benutzt wurde, der bei der Herstellung von Butylalkohol (s. d.) aus Mais als Nebenprodukt erhalten wird, ist im Jahre 1927 auf die Herstellung synthetischen Methanols umgestellt worden (*Journ. Ind. engin. Chem.* **19**, 1147 [1927]; s. auch *Chem.-Ztg.* **1927**, 883).

Das Verfahren des FIXED NITROGEN RESEARCH LABORATORY, Bureau of Soils, Washington (*FNRL*-Verfahren) ist dem HABER-BOSCH-Verfahren nachgebildet und benutzt aktiviertes Eisen als Katalysator (*Ind. engin. Chem.* **1926**, 1305, 1307). Über die darnach arbeitenden Anlagen, s. S. 414.

f) MONT-CENIS-Verfahren. Nach Angaben, die von F. ULLMANN zur Verfügung gestellt wurden, ist im Jahre 1925 von der ZECHE MONT CENIS in Sodingen (Westfalen) ein Verfahren ausgearbeitet worden, das unter Verwendung hochaktiver Katalysatoren bei Drucken von 80—90 *Atm.* und etwa 400° gestattet, je nach der Strömungsgeschwindigkeit, Ausbeuten von 10—25 *Vol.-%* NH_3 zu erhalten. Sein Wert soll darin bestehen, daß es mit relativ niederen Drucken und Temperaturen arbeitet und daher die Anwendung von SIEMENS-MARTIN-Stahl und Schmiedeeisen für alle Reaktionsgefäße zuläßt. Als Katalysatoren werden, soviel man weiß, komplexe Eisencyanverbindungen vom Typus des Aluminiumferrocyanides (*E. P.* 247 225, 253 122 [1926]; WAESER, *Chem.-Ztg.* **49** Fortschrittsberichte S. 33 [1927]) benutzt[1].

Nach anfänglichen Versuchen mit MESSERSCHMIDT-Generatoren stellt man neuerdings das Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch aus Koksofengas durch Tiefkühlung und Waschung mit flüssigem Stickstoff her (s. Abschnitt *B*, S. 381). Dieses Gemisch soll von einem derart hohen Reinheitsgrad sein, daß jede weitere Reinigung unnötig und trotzdem die Lebensdauer der Katalysatoren eine außergewöhnlich große ist.

Der Gang der Arbeitsweise ist in Abb. 146 schematisch dargestellt. Nachdem die Koksofengase von dem größten Teil der Schwefelverbindungen nach einem von der GESELLSCHAFT FÜR KOHLENTECHNIK ausgearbeiteten Verfahren ($Fe[OH]_2$ in Gegenwart von Alkalien und Regeneration des gebildeten Eisensulfides mit Luft zu Schwefel und Eisenhydroxyd) befreit worden sind, werden sie durch den Kompressor *1* auf etwa 12 *Atm.* komprimiert und dann gemäß der auf S. 381 gegebenen Beschreibung nach dem Verfahren von BRONN in *2—5* zerlegt in ein N_2-H_2-Gemisch, das katalysiert wird, und in das Restgas Methan und *CO*, das als Reichgas bei 6 austritt und zum Heizen der Koksöfen der Kokerei zugeführt wird. Nach Passieren eines Wärmeaustauschers *8* gelangt das N_2-H_2-Gemisch von unten in den Kontaktofen *9*, gibt dann in *8* seine Wärme an das Frischgas ab, passiert den Wasserkühler *10* und den Gegenstromkühler *11* und scheidet das Ammoniak in dem Sammelgefäß *14* flüssig ab. Das Restgas wird durch die Zirkulationspumpe *12* wieder in den Kreislauf gedrückt. Das

[1] Im Kontaktofen unter Bildung von metallischem Eisen sich zersetzende komplexe Alkali- und Erdalkali-Eisencyanide sind zum ersten Male von *Bayer* vorgeschlagen worden; s. *D. R. P* 285 698 und 286 719.

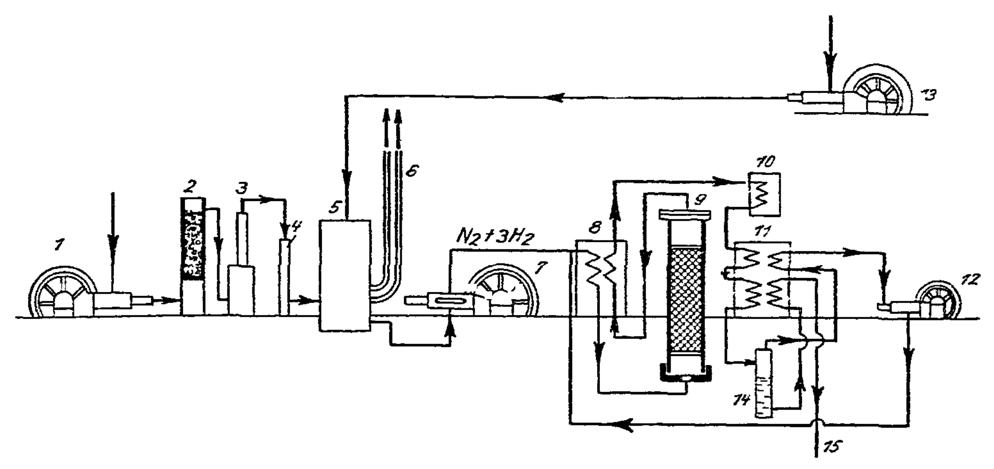


Abb. 146. Schema für das Verfahren der Zeche MONT CENIS.

1 Pumpe zum Ansaugen des Kokereigases.
2 Druckwasser-Kohlensäure-Wäscher (12 *Atm.*).
3 Kohlensäurenachreiniger.
4 Vorkühler.
5 Koksgas-Trennungsapparat (12 *Atm.* Druck).
6 Leitungen für schwere Kohlenwasserstoffe (Reichgas) zur Kokerei.
7 Kompression auf etwa 100 *Atm.*
8 Wärmeaustauscher.
9 Kontaktofen.
10 Wasserkühler.
11 Gegenstromkühler.
12 Zirkulationspumpe.
13 Stickstoffkompressor (Druck 100—200 *Atm.*).
14 Ammoniaksammelgefäß.
15 Ammoniakentnahme.

flüssige Ammoniak wird durch *15* abgelassen. Die Zeche MONT CENIS hat in Gemeinschaft mit der Bergwerksgesellschaft HIBERNIA A.-G. im Jahre 1927 eine größere Anlage errichtet, deren Leistung mit 15 000 *t N* pro Jahr angegeben wird. Eine zweite Anlage mit einer gleich großen Leistung baut z. Z. die HIBERNIA A.-G. in Herne.

Auf die mannigfachen Vorschläge von anderer Seite — es seien nur die Namen HLAVATI, HARTER und OEHLRICH genannt — (s. Tabelle S. 421 u. 424), die bisher nirgendwo zu einer nennenswerten Ammoniakproduktion geführt haben, braucht hier nicht eingegangen zu werden. Erwähnt sei nur noch das Verfahren von DUPARC und URFER, wobei unter Benutzung von Katalysatoren, die im wesentlichen nach dem *E. P.* 140 060 aus Cer und Lithiumsalzen, *Mg* oder *Al* hergestellt werden, bei einem Druck von nur 10—13 *Atm.* und bei einer Temperatur von 360—380^0 gearbeitet wird. Das Verfahren, das im Dauerbetrieb im Laboratorium gute Resultate ergab, wird z. Z. in einer größeren Anlage geprüft.

E. Verwendung des synthetischen Ammoniaks.

Nur ein geringer Teil des Ammoniaks wird verflüssigt in Stahlflaschen in den Handel gebracht. Hauptabnehmer hierfür ist die Kälteindustrie. Bedeutende Mengen werden sowohl im In- als auch im Auslande zu Salpetersäure (s. d.) oxydiert oder in Ammoniumverbindungen (s. d.), besonders Ammonsulfat und Ammoniumchlorid, verwandelt. Über weitere Verwendungsgebiete s. Bd. I, 362. Der weitaus größte Teil des synthetischen Ammoniaks wird seit Umstellung auf die Friedenswirtschaft zu Düngesalzen verarbeitet. Es ist das Verdienst der *BASF* bzw. *I. G. Farbenindustrie A. G.*, eine ganze Reihe derartiger Verbindungen geschaffen zu haben, die den nach Bodenart, Klima und Art der Bodenfrucht stark wechselnden Bedürfnissen der Landwirtschaft möglichst weitgehend gerecht werden. Hieraus erklärt sich die große Zahl verschiedener Salze von spezifischer Wirkung, die nach und nach von der *I. G.* auf den Markt gebracht wurden. Neben die Salze, welche den Stickstoff in Form von Ammoniak enthalten, sind nach Durchbildung der technischen Oxydationskatalyse des Ammoniaks zu Salpetersäure die schnell wirkenden nitrathaltigen Düngesalze getreten (s. „Düngemittel“).

Stickstoffhaltige Produkte der *I. G. Farbenindustrie A. G.* (1926)

Salz	Formel	Herstellung	Stickstoffgehalt	Handelsname
		I. Ammoniak- bzw. amidhaltige Produkte.		
Ammonsulfat	$(NH_4)_2SO_4$	$2\,NH_3 + CO_2 + H_2O + CaSO_4$ und $2\,NH_3 + H_2SO_4$	20,6%	Schwefelsaures Ammoniak
Ammonchlorid	NH_4Cl	$NH_3 + CO_2 + H_2O + NaCl$	24–26%	Salzsaures Ammoniak
Hirschhornsalz	NH_4HCO_3	$NH_3 + CO_2 + H_2O$	17,7%	
Diammonphosphat	$(NH_4)_2HPO_4$	$2\,NH_3 + H_3PO_4 + H_2O$	20,6% N + 52,5% P_2O_5	Diammonphos
Harnstoff	$CO(NH_2)_2$	$2\,NH_3 + CO_2 + H_2O$ unter Druck (150°)	46,6%	Harnstoff
		II. Nitrathaltige Düngesalze.		
Natriumnitrat	$NaNO_3$	$2\,HNO_3 + Na_2CO_3$	16%	Natronsalpeter
Kaliumnitrat	KNO_3	$2\,HNO_3 + K_2CO_3$	13,9% N + 47% K_2O	Kalisalpeter
Calciumnitrat	$Ca(NO_3)_2$	$2\,HNO_3 + CaCO_3$	15,5% N + 28% CaO	Kalksalpeter
		III. Düngesalze mit mehreren Nährstoffen.		
Kaliammonsalpeter	$KNO_3 + NH_4Cl$	Aus $KCl + NH_4NO_3$	16% N + 25% K_2O	Kaliammonsalpeter
Doppelsalz aus Ammonnitrat-Ammonsulfat	$2\,NH_4NO_3 \cdot (NH_4)_2SO_4$	Aus den Komponenten (mit Ammonsulfat im Überschuß)	26%	Leunasalpeter
Kaliumnitrat + Ammonchlorid + Diammonphosphat (umgesetzt)		Aus den Komponenten $NH_4NO_3 + KCl + (NH_4)_2HPO_4$	15–17% N, 20–26,5% K_2O 11–16% P_2O_5	Nitrophoska
Harnstoff + Kalisalpeter + + Diammonphosphat		Aus $CO(NH_2)_2 + KNO_3 + (NH_4)_2HPO_4$	28% N + 14,5% K_2O + + 14,5% P_2O_5	Harnstoff-Kali-Phosphor

Ferner sind durch Mischen geeigneter Komponenten dieser beiden Klassen eine Reihe von Misch- und Doppelsalzen von besonders guter Wirkung erzielt worden, die zum Teil auch die anderen für die Pflanzenernährung wichtigen Bestandteile, wie Kali und Phosphor, in geeigneter Form enthalten. Durch Druckwärmebehandlung des Ammoncarbonats endlich ist die technische Synthese des Harnstoffs gelungen und damit die Gewinnung eines hochwertigen, 46% Stickstoff enthaltenden Düngemittels, in dem der Stickstoff als Amidstickstoff enthalten ist. Bei der Herstellung dieser Verbindungen findet die als Nebenprodukt der Ammoniakfabrikation anfallende Kohlensäure weitgehend Verwendung.

F. Wirtschaftliches.

Es ist bereits eingangs erwähnt, daß unter den verschiedenen Lösungen, die das Problem der Bindung des Luftstickstoffs gefunden hat, die Ammoniaksynthese aus den Elementen unzweifelhaft die größte wirtschaftliche Bedeutung erlangt hat. In den Jahren 1908–1913 zur technischen Verwirklichung gebracht, hat die neue Industrie durch die über die Mittelmächte während des Weltkrieges verhängte Blokkade den eigentlichen Ansporn zu ihrem besonders schnellen Ausbau in Deutschland empfangen. Nach einer Schätzung von MATIGNON lagerten in Deutschland am 1. August 1914 nur 50 000 *t* Chilesalpeter. Nach wenigen Monaten Kriegführung hätte die Versorgung der deutschen Heeresverwaltung mit Salpetersäure und Nitraten aufgehört, wäre es nicht inzwischen

gelungen, die kleine Ammoniakfabrik in Oppau schnellstens auszubauen und die bestehenden Kalkstickstoffanlagen zu vergrößern. Im weiteren Verlauf des Krieges vermochten sie zusammen mit einigen neu errichteten Werken nicht nur den ständig wachsenden Heeresbedarf zu decken, sondern auch die Landwirtschaft, die vorübergehend nur sehr geringe Mengen Stickstoffdüngemittel erhalten hatte, in steigendem Maße wieder zu versorgen.

Auch in den Jahren nach dem Kriege ist die Produktion der beiden deutschen Ammoniakwerke Oppau und Merseburg, abgesehen von einigen durch die politischen Wirren der Jahre 1919—23 verursachten Schwankungen, bis heute ständig weitergewachsen, während die Kalkstickstoffproduktion etwa auf dem Vorkriegsstande geblieben ist.

Nachstehende Tabelle gibt die Entwicklung seit 1913 wieder.

Tabelle I.

Produktion von Oppau und Merseburg an gebundenem Stickstoff, ausgedrückt in *t*/Stickstoff:

Jahr	*t N*
1913	750
1914	5 855
1915	12 200
1916	51 000
1917	75 000
1919	63 000
1924	320 000
1926	450 000

1927 wird wahrscheinlich die Zahl 600 000 *t* erreicht.

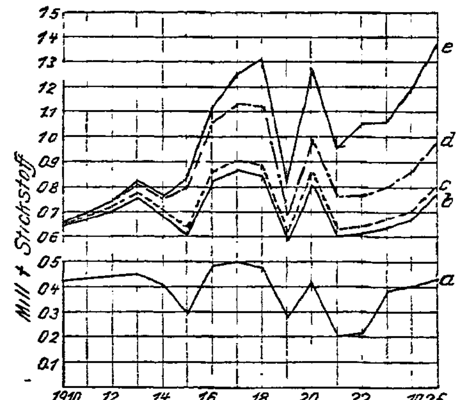


Abb. 147. Verteilung der Weltproduktion an anorganischen Stickstoffverbindungen auf die verschiedenen Gewinnungsmethoden.

a Anteil des Chilesalpeters; *a—b* Anteil des Kokerei-NH_3; *b—c* Anteil des Lichtbogenverfahrens; *c—d* Anteil des Calciumcyanamides; *d—e* Anteil des synthetischen NH_3.

Die deutsche Gesamtproduktion an gebundenem Stickstoff (synthetisches und Kokereiammoniak sowie Kalkstickstoff) betrug demgegenüber 1924 etwa 540 000 *t*, 1926/27 620 000 *t* (MITTASCH, Naturw. Monatshefte 1925, 220 und KRAUCH, *Stahl u. Eisen* **1927**, 1121).

Ein Bild vom Wachsen der Weltproduktion gibt die obenstehende Abb. 147, die einer Abhandlung von ERNST und SHERMAN (*Ind. engin. Chem.* **19**, 196 [1927]) entnommen ist. Die nach dem Bogen-, Cyanid- und synthetischen Ammoniakprozeß pro Jahr erzeugten Mengen Stickstoff sind hier getrennt superponiert.

Wie sich der prozentuale Anteil der synthetischen Produkte einschließlich Kalkstickstoff und Norgesalpeter im Laufe der letzten Jahre gegenüber dem Kokereiammoniak und dem Chilesalpeter verschoben hat, zeigen die folgenden Zahlen (NITROGEN SURVEY III. U. S. DEP. OF COMMERCE, Trade Inf. Bull. **1927**, 240):

Tabelle II.

Jahr	1913	1924	1926
N (synthet.)	7,1	38,8	50,1
N (Kokerei)	36,7	26,5	20,6
N (Chile)	56,2	34,7	29,3

Die weitaus größte Menge an synthetischem Stickstoff liefert das HABER-BOSCH-Verfahren, im letzten von der Statistik voll erfaßten Jahr 1926 mit etwa 475 000 *t* fast $^2/_3$ der Weltproduktion (etwa 75% der Gesamtproduktion an synthetischem Ammoniak).

Bis etwa 1922 beschränkte sich die Herstellung von synthetischem Ammoniak fast ausschließlich auf Deutschland. Aber die Erkenntnis von der eminenten Wichtigkeit einer bodenständigen Stickstoffindustrie für die Landesverteidigung veranlaßte namentlich die Vereinigten Staaten, Großbritannien, Frankreich und Italien zur Gründung eigener größerer Anlagen, so daß bereits 1925 ein merklicher Prozentsatz der Weltproduktion durch diese Länder bestritten wurde.

Produktion an synthetischem Ammoniak nach Ländern (Stand 1. Januar 1927).

Werk	Firma	Verfahren	Jahreskapazität t/N	Wasserstoffquelle
Deutschland:				
Oppau	*I. G. Farbenindustrie A. G.*	HABER-BOSCH	450 000	Wassergas
Merseburg	*I. G. Farbenindustrie A. G.*	HABER-BOSCH		Wassergas
Vereinigte Staaten:				
Syracuse	ATMOSPHERIC NITROGEN CO.	HABER-BOSCH (DE JAHN)	7 750	Wassergas
Syracuse	SEMET SOLVAY CO.	HABER-BOSCH	5 000	Wassergas
Niagara Falls	NIAGARA AMMONIA CO.	CASALE	3 450	Elektrolytisch
Niagara Falls	MATHIESON ALKALI CO.	HABER-BOSCH (NITROGEN ENG. CO.)	2 900	Nebenprodukt der Chlorfabrikation
Niagara Falls	ROESSLER, HASLACHER	HABER BOSCH (F. N. R. L.[1])	1 000	Nebenprodukt der Natriumfabrikation
Belle (West-Virginia)	L'AZOTE INC. CHEMICAL CO.	CLAUDE	6 350	Wassergas
Seattle (Washington)	NATIONAL AMMONIA CO.	HABER-BOSCH (F. N. R. L.[1])	1 000	Elektrolytisch
Sheffield	GENERAL CHEMICAL CO.	HABER-BOSCH (F. N. R. L.[1])	5 000	
			32 450	
England:				
Billingham on Tees	SYNTHETIC AMMONIA & NITRATES LTD.	HABER-BOSCH	14 400	Wassergas
Frankreich:				
Aniche	STÉ. CHIMIQUE DE LA GRANDE PAROISSE	CLAUDE	3 000	Wassergas
Montereau	STÉ. CHIMIQUE DE LA GRANDE PAROISSE	CLAUDE	1 500	Wassergas
Waziers	STÉ. L'AMMONIAQUE SYNTHÉTIQUE	CLAUDE	4 000	Kokereigas
Bully-Grenay	CIE. DES MINES DE BÉTHUNE	CLAUDE	6 000	Kokereigas
St. Étienne	STÉ. DES HOUILLÈRES DE ST. ETIENNE	CLAUDE	1 500	Kokereigas
Décazeville	STÉ. DES HOUILLÈRES DE DÉCAZEVILLE	CLAUDE	1 500	Kokereigas
Anzin	CIE. DES PRODUITS CHIMIQUES KUHLMANN	CASALE	6 000	Kokereigas
Noeux	STÉ. DES MINES DE VICOIGNE	CASALE	4 000	Kokereigas
Roche la Molière	CIE. DE ROCHE LA MOLIÈRE	CASALE	4 000	Kokereigas
Henin Lietard	STÉ. DES MINES DE DOURGES	CASALE	4 500	Kokereigas
Pont à Vendin	STÉ. DES MINES DE LENS	CASALE	7 000	Kokereigas
			43 000	

[1] FIXED NITROGEN RESEARCH LABORATORY.

Werk	Firma	Verfahren	Jahreskapazität t/N	Wasserstoffquelle
Italien:				
Terni	STA. ITAL. RICERCHE INDUSTRIALI	CASALE	1 500	Elektrolytisch
Nera Montoro	TERNI STA. PER L'INDUSTRIA & L'ELETTRICITA	CASALE	4 750	Elektrolytisch
Belluno	MONTECATINI	FAUSER	1 000	Elektrolytisch
Coghinas	STA. SARDA AMMONIA	FAUSER	3 000	Elektrolytisch
Novara	STA. PIEMONTESE AMMONIA (MONTECATINI)	FAUSER	5 750	Elektrolytisch
Meran	STA. ALTO ADIGE AMMONIA	FAUSER	14 000	Elektrolytisch
Agordino	MONTECATINI	CLAUDE	3 000	Nebenprodukt der Chlorfabrikation bzw. Elektrolytisch
Bussi	STA. AZOGENO	CLAUDE	1 500	Nebenprodukt der Chlorfabrikation bzw. Elektrolytisch
			34 500	
Belgien:				
Ougrée	STÉ. BELGE DE L'AZOTE	CLAUDE	4 500	Koksofengas
Ostende	STÉ. SEMET SOLVAY ET PIETTE	CASALE	7 500	Koksofengas
			12 000	
Spanien:				
Oviedo	SOCIEDAD ENERGIA E IND. ARAGONESAS	CLAUDE	1 500	
Sabinanigo	SOCIEDAD ENERGIA E IND. ARAGONESAS	CASALE	3 000	Elektrolytisch
Flix	SOCIEDAD IBERICA DEL NITROGENO	CLAUDE	300	Nebenprodukt der Chlorfabrikation
Felguera	SOCIEDAD IBERICA DEL NITROGENO	CLAUDE	1 200	Kokereigas
			6 000	
Japan:				
Hikoshima	SUZUKI U. CO.	CLAUDE	3 000	Wassergas
Nobeoka	NIPPON CHISSO HIRYO KABUSHIKI KAISHA	CASALE	9 000	Elektrolytisch
Minamata	NIPPON CHISSO HIRYO KABUSHIKI KAISHA	CASALE	15 000	Elektrolytisch
			27 000	
Schweiz:				
Visp	LONZA-WERKE A.-G.	CASALE	2 200	Elektrolytisch

Die Produktionszahlen der deutschen Ammoniakwerke und der zahlreichen ausländischen Anlagen sowie das jeweils angewendete Verfahren nach dem Stande vom 1. Januar 1927 sind in den Tabellen (S. 414, 415) aufgeführt (nach *Ind. engin. Chem.* **19**, 199 mit einigen Berichtigungen und Ergänzungen).

Hierzu kommen noch eine große Anzahl kleiner und mittelgroßer im Bau begriffener oder projektierter Anlagen in fast allen Kulturstaaten. Allein die neu hinzukommenden CASALE-Anlagen bedeuten einen Zuwachs von etwa 100000 *t*/*N*, während die 1927 fertiggestellten FAUSER-Anlagen eine zusätzliche Kapazität von rund 50000 *t*/*N* darstellen.

Es erhebt sich die Frage, ob nicht die allenthalben in Ausführung begriffenen und geplanten Vergrößerungen schon bestehender Werke sowie die Errichtung von Neuanlagen zu einem Überangebot an anorganischen Stickstoffprodukten auf dem Weltmarkt führen werden. Im Wirtschaftsjahr 1927/28 werden etwa 900000 *t* Stickstoff in Form von synthetischen Ammoniakprodukten auf dem Weltmarkt erscheinen gegenüber 550000 *t* im Jahre 1926.

Für die Unterbringung dieser enormen Mengen ist einzig und allein die Aufnahmefähigkeit der Landwirtschaft maßgebend. In Deutschland entspricht der Steigerung der Stickstofferzeugung eine wesentliche Zunahme des Verbrauchs. Dieser betrug vor dem Kriege 240000 *t*. Davon wurden etwa 200000 *t* von der Landwirtschaft verwendet, der Rest von der chemischen Industrie. Der Bedarf wurde überwiegend durch Einfuhr von Chilesalpeter gedeckt (140000 *t*). Dagegen verbrauchte die deutsche Landwirtschaft im Düngejahr 1924/25 335000 *t*, 1925/26 320000 *t*, 1926/27 390000 *t* Stickstoff gegenüber einer Erzeugung von 550000 *t* (KRAUCH, *Stahl u. Eisen* **1927**, 1121). Diese Zahlen zeigen, daß der Stickstoffverbrauch des verkleinerten Deutschlands um etwa 70% höher ist als vor dem Kriege und daß der Bedarf vollständig durch im Inland hergestellte Erzeugnisse befriedigt werden kann. Diese Steigerung des Verbrauchs ist zu einem großen Teil bedingt durch die Preisgestaltung der künstlichen Düngestoffe. Die ständige Verbesserung der Arbeitsverfahren bei den Werken Oppau und Merseburg und die Erniedrigung der Unkosten durch die Vergrößerung der Erzeugung ermöglichten es, die Preise der synthetischen Produkte dauernd zu senken. Die Stickstoffdüngemittel gehören zu den wenigen Erzeugnissen, die gegenüber der Vorkriegszeit billiger geworden sind. Folgende Tabelle[1] zeigt die Verkaufspreise von 1 *kg* gebundenen Stickstoffs (in Goldmark):

	1913	1924/25	1925/26	1926/27	
Chilesalpeter	1,37	1,45	1,48	1,41	frei Fahrzeug Hamburg
Natronsalpeter *BASF*	—	1,30	1,30	1,25	frachtfrei
Norgesalpeter.	—	—	1,62	1,41	cif dänischer Hafen
Kalksalpeter *BASF*	—	—	1,20	1,15	frei Empfangsstation
Ammonsulfat.	1,32	1,10	1,04	0,96	frachtfrei

Neuerdings eingeführte grundlegende Verbesserungen, insbesondere das neue Verfahren zur Gewinnung des Wassergases aus Rohbraunkohle (s. Abschnitt *B*, S. 380) wirken sich in diesen Zahlen noch nicht aus, so daß eine weitere Senkung des Preises der synthetischen Produkte im Bereich der Möglichkeit liegt.

Die Verbrauchsziffern Deutschlands lassen aber auch erkennen, daß sich der Absatz nicht nach Belieben steigern läßt und daß die deutsche Stickstoffindustrie in den letzten Jahren genötigt war, etwa $^1/_3$ ihrer Produktion im Ausland zu verkaufen. Dieser Entwicklung entsprechend stieg die deutsche Ausfuhr an Ammonsulfat von 104000 *t* im Jahre 1924 auf 464000 *t* 1926 (WAESER, *Chem.-Ztg.* **1927**, H. 49, Fortschrittsberichte, S. 33). Vorerst dürfte der Weltmarkt auch die zu erwartenden stark gesteigerten Mengen aufnehmen, da einerseits große Gebiete erst jetzt als Abnehmer in Erscheinung zu treten beginnen, andererseits auch Mittel-

[1] KRAUCH, l. c.

und Westeuropa noch weit davon entfernt sind, die zur Erzielung optimaler Ernteergebnisse erforderlichen Nährstoffmengen durchschnittlich zu verbrauchen. Die volkswirtschaftliche Bedeutung der direkten Synthese des Ammoniaks, die Deutschland nicht nur von ausländischen Düngemitteln vollständig unabhängig gemacht hat, sondern darüber hinaus auch auf dem besten Wege ist, Deutschland die Getreideeinfuhr zu ersparen, wird durch eine Betrachtung von BUEB ins rechte Licht gerückt (*Chem.-Ztg.* **1926**, 999). Ausgehend von dem Vorkriegsverbrauch an importiertem, gebundenem Stickstoff in Höhe von 140 000 *t* errechnet BUEB eine Verbesserung der deutschen Handelsbilanz durch die Stickstoffindustrie für 1927 um fast eine Milliarde Goldmark gegenüber 1913:

Wegfall der Einfuhr von 140 000 *t* Chilesalpeter	200 000 000 M.
Wegfall der Einfuhr von 2,6 Million. *t* Getreide zu 200 M. die *t*	520 000 000 „
Ausfuhr von 200 000 *t N*	200 000 000 „
	920 000 000 M.

Rentabilität.

Über die Rentabilität der einzelnen Verfahren werden naturgemäß nur spärliche Angaben bekannt, und das veröffentlichte Zahlenmaterial mag zuweilen von fraglicher Sicherheit sein. Der beste Maßstab dafür, welches Verfahren z. Z. am rentabelsten arbeitet, ist wohl der Erfolg, d. h. die Entwicklung der jährlichen Produktionsziffern.

Eine wirklich erschöpfende Untersuchung darf sich nicht damit begnügen, eine Rentabilitätsberechnung bestimmter, beliebig herausgegriffener Werke aufzustellen und an Hand dieser Typen dann die Wirtschaftlichkeit der einzelnen Verfahren zu beurteilen. Es würde dies Veranlassung zu manchen Trugschlüssen geben; denn örtliche Verhältnisse, namentlich Rohstoff- und Energiekosten, aber auch der Absatz und viele andere Momente, nicht zuletzt die mehr oder weniger straffe und geschickte Organisation, sind von ausschlaggebendem Einfluß auf die Resultate einer solchen Erhebung. Erheblich fruchtbarer wäre somit eine Untersuchung, welche die Faktoren beleuchtet, die in den einzelnen Stufen des Prozesses, angefangen mit der Beschaffung der Gase, für die Wahl des einen oder anderen Weges ausschlaggebend sind. Diese Gesichtspunkte können hier nur angedeutet werden, eine ausführliche Darstellung würde den Rahmen dieser Abhandlung weit überschreiten.

Im allgemeinen verringern sich die Gestehungskosten der synthetischen Stickstoffprodukte mit der Größe der Anlage. Auf den ersten Blick könnte es scheinen, als ob die eigentliche Synthese mit ihrer komplizierten und aus besonders hochwertigem Material hergestellten Hochdruckapparatur den wesentlichsten Posten bei der Herstellung des synthetischen Ammoniaks ausmacht. Dies trifft indessen keineswegs zu. Auf den eigentlichen Hochdruckprozeß entfällt nur ein verhältnismäßig geringer Teil der Gesamtkosten. Bei gut durchgebildeten Anlagen kann dieser Anteil weniger als 10% betragen, trotz kostspieliger Hochdrucköfen mit hoher Amortisationsquote (KRAUCH, *Stahl u. Eisen* **47**, 1118 [1927]). Die zur eigentlichen Synthese erforderliche Energie ist mit 1—1,5 *kWh* pro 1 *kg* gebundenen Stickstoffs gegenüber 17—20 *kWh* beim Cyanamidverfahren und 70—75 *kWh* beim Lichtbogenprozeß außerordentlich gering (TONIOLO, *Giornale di Chimica Industriale* November/Dezember 1919). Diese Zahlen geben natürlich keinen Anhaltspunkt für die Gesamtenergie, die pro 1 *kg* gebundenen Stickstoff von den Ausgangsprodukten bis zum streufähigen Salz aufgewendet werden muß. Der Energieverbrauch einer mit Elektrolytwasserstoff betriebenen FAUSER-Anlage z. B. wird mit 17 *kWh* angegeben, liegt also durchaus in der Größenordnung der für Kalkstickstoff geltenden Zahlen. Auch bei der Ammoniaksynthese nach HABER-BOSCH kommt ein bedeutender Kostenanteil durch die Herstellung des reinen Wasserstoffs hinzu, worauf allein etwa die Hälfte der Gesamtkosten, bezogen auf Ammoniak, entfällt. Hieraus erhellt ohne weiteres, daß für

die Rentabilität einer solchen Anlage die Beschaffung billigen Wasserstoffs erheblich wichtiger ist als z. B. die Frage, ob die Synthese bei 200 oder bei 800 *Atm.* ausgeführt wird. Dementsprechend bedienen sich Länder mit billigen Wasserkräften fast ausschließlich des Elektrolyt-Wasserstoffs (Italien, Pyrenäengebiet), während in Gegenden, die über billige Kohle verfügen, die chemischen Verfahren der Wasserstoffgewinnung bevorzugt werden. Hier ist das von der *BASF* (BOSCH und WILD) ausgearbeitete Wassergasverfahren dem Wasserstoff aus Koksofengas gegenüber insofern im Vorteil, als es in einer zentralen Großanlage mit besonders hohem Nutzeffekt arbeitet.

Demgegenüber ist das Verfahren, welches den Wasserstoff durch Tiefkühlung der Kokereigase gewinnt, und das bisher vorwiegend in Nordfrankreich die CLAUDE-Anlagen beliefert und in Deutschland auf der Zeche MONT CENIS und der HIBERNIA A.G. benutzt werden soll (s. S. 410), in seiner Entwicklungsmöglichkeit bis zu einem gewissen Grade gehemmt. Das CLAUDE-Verfahren hat, bisher wenigstens, die Vorteile einer Großanlage schon deshalb nicht ausnutzen können, weil die Gaserzeugung in zahlreichen Einzelanlagen verzettelt ist, wodurch sich naturgemäß auch der Nutzeffekt der Verflüssigungsanlagen verringert. Aber auch beim Betriebe von — insbesondere in Deutschland geplanten — zentralen Anlagen, die durch Zusammenfassung der Gase zahlreicher Kokereien gespeist werden sollen, werden die durch die Fortleitung der Gase entstehenden Mehrkosten gegenüber einer ev. Vergrößerung des Nutzeffekts bei der Synthese selbst stark ins Gewicht fallen. Hinzu kommt, daß das CLAUDE-verfahren anscheinend nur mit relativ kleinen Einheiten arbeiten kann (s. HACKSPILL, l. c.) und deshalb die Vorteile von Großanlagen auch bei Verwendung zahlreicher Einzelkontaktöfen nicht so sehr in Erscheinung treten würden. B. F. DODGE (*Chem. metallurg. Engin.* Juli **1926**) berechnet die Kosten von 1 m^3 gereinigten Wasserstoffs sowohl aus Wassergas als auch aus Koksofengas zu etwa 2,7 Pf., BORCHARDT (*Gas- und Wasserfach* **70**, 562, 1183 [1927]) dagegen errechnet den Preis des reinen H_2 mit einem Gehalt von nur $^1/_{1000}$% *CO* nach dem LINDE-Verfahren aus Koksofengasen zu 3,46 Pf. pro 1 m^3.

Die elektrolytische Erzeugung des Wasserstoffs endlich bedarf pro 1 *kg* Stickstoff etwa 14—15 *kWh.* Das ist eine Energiegröße, die nur bei sehr billiger elektrischer Kraft das Verfahren konkurrenzfähig erscheinen läßt. Nach den Berechnungen von PATART (Génie civil **80**, 499 [1922]) wird die Elektrolyse nur vorteilhaft, wenn die Kosten der *kWh* der auf Niederspannung und Gleichstrom transformierten Energie unter $^1/_6$ des Preises von 1 *kg* Koks betragen, also etwa 0,5 Pf. Derartig billige Strompreise sind heute natürlich nur bei bestehenden Großanlagen möglich. So wird z. B. die NORSK HYDRO-ELEKTRISK KVAELSTOFAKTIESELSKAB, die eine der größten elektrischen Wasserkraftanlagen der Welt besitzt, das HABER-BOSCH-Verfahren unter Verwendung von Elektrolyt-Wasserstoff in Gemeinschaft mit der *I. G.* einrichten (*Chem.-Ztg.* **51**, 971 [1927]).

SCHÖNFELDER (*Ber. Ges. Kohlentechn.* [*Dortmund-Eving*] **1925**, 398) versucht auf Grund der detaillierten Veröffentlichung von PATART (Mémoires et comptes rendus des travaux de la Société des Ingénieurs de France 1922, S. 234), die Gestehungskosten für synthetisches Ammoniak nach HABER und nach CLAUDE (berechnet auf 1 *t* gebundenen *N*) gegenüberzustellen, wobei er für das HABER-Verfahren einmal, PATART folgend, die Kraftkosten mit 4 Pf. pro *kWh* berechnet, einer zweiten Berechnung 1,5 Pf. für dieselbe Einheit zugrunde legt (bei Kokereigas). Die für das CLAUDE-Verfahren verwendeten Ziffern sind zum Teil sehr optimistisch eingesetzt, z. B. dürfte es wohl nicht angängig sein, die Kosten der eigentlichen Katalyse bei CLAUDE mit nur einem Drittel der Kosten beim *BASF*-Verfahren einzusetzen. Das Resultat, zu dem SCHÖNFELDER gelangt, wonach sich die Selbstkosten von 1 *kg* gebundenem *N* im Ammoniak nach CLAUDE auf 17,6 Pf. gegenüber 30,6 bzw. 24,3 Pf. nach HABER stellen, ist demnach mit großer Vorsicht zu bewerten.

Demgegenüber kommt FIRMIN zu ganz anderen Resultaten. In *Ind. chimique* **12**. 255, 446 [1925] gibt er eine sorgfältige Kalkulation der Gestehungskosten des synthetischen Ammoniaks bei den wichtigsten Verfahren. Er faßt seine Berechnungen in folgender Tabelle zusammen:

Verfahren	Werk	Kosten von 1 *kg* (in Goldfr.)	
		NH_3 (in Goldfr.)	N_2 (in Goldfr.)
BASF	Oppau	51,3	62,3
	Merseburg	48,2	58,5
SYNT. AMMONIA LIMITED	Billingham	60,0	72,0
GENERAL CHEM. CO.	Sheffield	63,6	77,8
FAUSER	Novara	53,6	65,2
CLAUDE	Béthune	53,7	65,3
CASALE	Nera Montoro	57,1	69,4

Aus diesen beiden Beispielen mit ihrem weit auseinanderklaffenden Ergebnis dürfte ohne weiteres ersichtlich sein, wie schwierig es für den Außenstehenden ist, eine wirklich einwandfreie Berechnung der Gestehungskosten des Ammoniaks aufzustellen. Auch bei sorgfältigster Beachtung aller in Betracht kommenden Faktoren wird das Resultat, wegen des Spielraums, den manche dieser Faktoren naturgemäß besitzen, stets unsicher sein.

Die Selbstkostenpreise des synthetischen Ammoniaks geben indessen durchaus noch keinen Aufschluß über die Rentabilität der einzelnen Werke. Ausschlaggebend hierfür ist vielmehr der Gestehungspreis der daraus hergestellten Handelsprodukte, da nur ein kleiner Teil des Ammoniaks als solches verkauft[1] werden kann. Unter diesen Fertigprodukten stehen das Ammonsulfat und die mit Hilfe desselben hergestellten Mischdünger an hervorragender Stelle. Die Herstellung des Ammonsulfats kann in Deutschland in den Werken der *I. G.* dadurch leicht wirtschaftlich gestaltet werden, daß der hierfür benötigte Gips in der Nähe der Werke gebrochen wird und die für die Reaktion erforderliche Kohlensäure bei der Erzeugung des Wasserstoffs im Kontaktprozeß in großen Mengen anfällt. Andererseits verfügt die *I. G.* über eine Anzahl wohlausgebildeter praktischer Verfahren zur Herstellung der verschiedensten Stickstoff-Düngemittel, wie Nitrate, Harnstoff, Phosphate und Mischdünger mit mehreren Komponenten.

Im übrigen dürfte die Politik der *I. G.*, sich durch Herstellung einer ganzen Reihe von auf eigenen Versuchsfeldern erprobten Düngesalzen spezifischer Art und Wirkung den Bedürfnissen der Landwirtschaft nach Möglichkeit anzupassen, sehr wesentlich zur Hebung des Absatzes und damit zu einer steten Erhöhung der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens beigetragen haben.

Zeittafel[2].

1774	PRIESTLEY	Herstellung reinen Ammoniakgases.
1784	BERTHOLLET	Zusammensetzung des Ammoniaks ermittelt.
1795	HILDEBRANDT	Erster Versuch einer Ammoniaksynthese.
1811	BIOT und DELAROCHE	Erster Versuch einer NH_3-Synthese unter Druck.
1823	DÖBEREINER	Erster Versuch einer katalytischen Herstellung von Ammoniak aus den Elementen.
1856	FIRMIN	Erstes Patent über katalytische Ammoniakbildung.
1871	TESSIÉ DU MOTAY	Ammoniak aus Titannitrid und Wasserstoff erhalten.
1884	RAMSAY und YOUNG	Ammoniakzersetzung mit Eisen ist unvollständig.
1901	LE CHATELIER	Ammoniakbildung durch explosive oder katalytische Vereinigung unter Druck behauptet.
1904	PERMAN	Katalytische NH_3-Zersetzung und spurenhafte katalytische NH_3-Bildung beobachtet.
1904	HABER und VAN OORDT	Thermisches Ammoniakgleichgewicht bei gewöhnlichem Druck.
1906	NERNST und JOST	Katalytische NH_3-Bildung unter Druck bis 75 *Atm.*
1906–1908	HABER und LE ROSSIGNOL	NH_3-Katalyse unter Hochdruck mit Osmium und Uran im kleinen ausgeführt.

[1] Man geht mit der Annahme wohl nicht fehl, daß im Verkaufspreis von 96 Pf. pro 1 *kg N* im Ammoniumsulfat mehr als ein Drittel für Schwefelsäure, Ammoniakverluste und sonstige Kosten bei der Sulfatgewinnung liegen. ULLMANN.

[2] Entnommen dem Vortrage von MITTASCH (Naturw. Monatshefte **1925**, 223).

1909 ff.	*BASF*	Arbeiten unter C. BOSCH zur Begründung einer technischen Ammoniakkatalyse unter Hochdruck.
1911	*BASF*	Ammoniakfabrikation begonnen.
1913	*BASF*	Ammoniakfabrik Oppau in Betrieb.
1917	*BASF*	Ammoniakwerk Merseburg in Betrieb.
1917	CLAUDE	Beginn der Arbeiten mit Drucken von 1000 *Atm.*
1920	CASALE	Versuchsanlage in Terni in Betrieb.
1920	CLAUDE	Versuchsanlage in Montereau in Betrieb.
1924	*BASF*	Jahresproduktion an gebundenem Stickstoff übersteigt 300000 *t*.
1924–1927		Errichtung zahlreicher kleinerer Ammoniakfabriken in allen Kulturstaaten.
1926	*I. G.* Farbenindustrie A. G. .	Jahresproduktion der Werke Oppau und Merseburg 450000 *t* gebundener Stickstoff.

G. Patentübersicht.

Patent	Patentnehmer	Inhalt
	1. Katalysatoren.	
D. R. P. 223 408 [1909]	*BASF*[1]	Osmium- und osmiumhaltige Gemische oder Verbindungen
„ „ „ 229 126 [1909]	„	Uran und Urancarbid
„ „ „ 246 377 [1910]	„	Molybdän und Molybdänverbindungen
„ „ „ 247 852 [1910]	„	Reines Eisen, unterhalb 600° reduziert
„ „ „ 249 447 [1910] „ „ „ 254 437 [1910] (*Zus. P.* z. *D. R. P.* 249 447)	„	Elemente der Eisengruppe mit aktivierenden Zusätzen von Alkali-, Erdalkali- und Erdmetallverbindungen
D. R. P. 258 146 [1910] (*Zus. P.* z. *D. R. P.* 249 447)	„	Elemente der Eisengruppe mit sonstigen Beimengungen
D. R. P. 254 006 [1910]	„	Mangan mit sauerstofffreiem Gasgemisch
„ „ „ 262 823 [1910] (*Zus. P.* z. *D. R. P.* 249 447)	„	Nicht zur Eisengruppe gehörende Stoffe, aktiviert
D. R. P. 263 612 [1910]	„	Von Kontaktgiften befreite unedle Metalle
„ „ „ 256 855 [1911] (*Zus. P.* z. *D. R. P.* 247 852)	„	Eisen, oberhalb 600° mit NH_3 reduziert
D. R. P. 259 702 [1911] (*Zus. P.* z. *D. R. P.* 247 852)	„	Eisen aus hocherhitztem Eisenoxyd
D. R. P. 259 871 [1911]	„	Metalle, deren Oxyde durch H_2 reduzierbar sind; Befreiung des Gasgemisches vor dem Überleiten von Wasser und wasserbildenden Beimengungen
„ „ „ 259 996 [1911] „ „ „ 260 756 [1911] (*Zus. P.* z. *D. R. P.* 259 996)	„	Wolfram und Wolframlegierungen oder Stickstoffverbindungen des Wolframs
D. R. P. 259 872 [1911]	„	Carbide der seltenen Erden
„ „ „ 261 507 [1911] (*Zus. P.* z. *D. R. P.* 249 447)	„	Katalysatoren, deren Einzelbestandteile verschiedenen Gruppen des periodischen Systems angehören
D. R. P. 286 430 [1911] (*Zus. P.* z. *D. R. P.* 249 447)	„	Der Katalysator ist so zusammengesetzt, daß der eine Bestandteil vorwiegend N_2, der andere vorwiegend H_2 zu binden vermag
D. R. P. 272 637 [1912] (*Zus. P.* z. *D. R. P.* 223 408)	„	Osmium auf Trägern
D. R. P. 292 242 [1912]	„	Osmium und Ruthenium auf Trägern
„ „ „ 276 133 [1912] (*Zus. P.* z. *D. R. P.* 249 447)	„	Katalysator gemäß *D. R. P.* 286 430; bei Anwesenheit von Kontaktgiften Arbeiten bei relativ tiefer Temperatur
A. P. 1 306 862 [1917]	BALFOUR-GUTHRIE-INVESTMENT CO.	Zersetzungsprodukt von komplexen Cyaniden
F. P. 425 952 [1910]	BROCHET und BOITEAU	Nitride, Carbide oder Hydride der Erdalkalien

[1] Die Patente *D. R. P.* 223 408, 229 126, 259 996 und 260 756 sind von HABER auf die *BASF* übertragen.

Patent	Patentnehmer	Inhalt
D. R. P. 272 638 [1910]	Caro	Gemische von Natronkalk mit Metallen
F. P. 591 384 [1925]	Carrara	Besondere Katalysatorstruktur
„ „ 553 934 [1922] *F. P.* 28 289 553 934 [1922]	Casale	Legierungen der *Fe*-Gruppe
F. P. 570 967 [1923]	„	Eisenoxyd und Beimengungen
D. R. P. 289 795 [1913]	Classen	NH_3 durch elektrische Entladung in Gegenwart von Katalysatoren
„ „ „ 299 751 [1914]	„	Einwirkung dunkler elektrischer Entladungen auf die Einzelgase. Feinverteilte Katalysatoren
„ „ „ 300 741 [1916] (*Zus. P.* z. *D. R. P.* 299 751)	„	Kontakt auf sauren Trägern, wechselweise Kontaktschicht und indifferente Schichten aus nichtleitenden Stoffen, z. B. SiO_2
F. P. 570 571 [1923]	Collet (Nitrogen Corp.)	Ferrate
„ „ 440 217 [1911] „ „ 15 525 [1911] „ „ 440 217 [1911]	Comp. Bordelaise d. Prod. Chim.	*Fe*, *Ni*, *Co* mit Zusätzen
A. P. 1 386 555 [1920]	Davis und Jakob	*Fe-Mo*-Kontakt
„ „ 1 167 280 [1912]	Ellis	*Ce* mit Aktivatoren
„ „ 1 201 226 [1914]	„	*Ni* + *B* (als Nitridbildner)
„ „ 1 184 839 [1915]	„	*Ce* mit Aktivatoren
„ „ 1 273 772 [1916]	„	Carbide, insbesondere der *Fe*-Gruppe
„ „ 1 388 995 [1918]	Fahrenwald	Legierungen von *Pd* mit einem Metall der *Fe*-Gruppe
D. R. P. 285 698 [1914] „ „ „ 286 719 [1914] (*Zus. P.* z. *D. R. P.* 285 698)	Farbenfabriken vorm. *Bayer u. Co.*	Zersetzungsprodukte von Alkali- und Erdalkalisalzen der Eisencyanwasserstoffsäuren
A. P. 1 141 947 [1913]	Gen. Chem. Comp.	Metalle der *Fe*-Gruppe mit Alkalimetall
„ „ 1 141 948 [1913]	„ „ „	„ „ „ „ „
„ „ 1 143 366 [1914]	„ „ „	„ „ „ „ „
„ „ 1 151 537 [1914]	„ „ „	Alkali-Stickstoff-Verbindungen
„ „ 1 159 364 [1914]	„ „ „	Alkalimetalle auf Bimsstein
„ „ 1 159 365 [1915]	„ „ „	Verschiedene Metalle, gemischt mit Alkali-Stickstoff-Verbindungen
„ „ 1 618 004 [1922]	Greathouse	Reduktionsprodukte von geschmolzenen Oxyden
D. R. P. 310 623 [1917]	Harter und Braun	Eisenrohre ode- -stäbe, teilweise oxydiert
F. P. 533 085 [1921]	Harter und Oehlrich	Metalle der *Fe*-Gruppe mit einem schwer reduzierbaren Oxyd
D. R. P. 395 509 [1921]	„	Wiederbelebung von Kontakten
„ „ „ 275 343 [1910]	Hlavaty	*Ti* mit Elementen der *Pt*-Gruppe
„ „ „ 275 663 [1910]	„	Nitridbildende Stoffe mit *Pt*-Metallen auf Trägern
„ „ „ 283 447 [1911] (*Zus. P.* z. *D. R. P.* 275 663)	„	Äquiatomares Gemisch von Titan mit einem *Pt*-Metall
D. R. P. 328 945 [1916] (*Zus. P.* z. *D. R. P.* 275 343)	Hlavaty und Oehlrich	Metallisches Titan oder Titancarbid
F. P. 579 212 [1923]	Henri	Ultraviolette Strahlen bei Gegenwart von *Hg*, *Zn*, *Cd*-Dampf und eines Katalysators
D. R. P. 276 986 [1912]	Kunheim & Co.	*Cer*-Nitrid
A. P. 1 489 497 [1922] „ „ 1 510 598 [1923]	Lamb	*Fe*-Verbindungen mit Caesium- und Aluminium-Oxyd
„ „ 1 555 505 [1924]	Larson	*Fe* mit Aktivatoren
Schw. P. 57 539 [1911] „ „ 57 894 [1911] „ „ 57 895 [1911]	Matignon	*Zn*, *W*, *Pd* oder deren Verbindungen
E. P. 127 025 [1917]	Maxted	Aufrechterhaltung der Aktivität von *Fe*-Kontakten durch kontinuierliche Zugabe von Alkalihydroxyd
A. P. 1 313 315/6 [1918]	Metzger	Katalysator in flüssigem Medium
„ „ 1 530 392 [1922]	Morrell	Holzkohle-*Fe* oder Holzkohle-*Os*

Patent	Patentnehmer	Inhalt
D. R. P. 307 380 [1916]	FRIEDA MÜLLER	WERNERsche Komplexsalze
A. P. 1 352 174 [1916]	NITROGEN CORP.	Alkali-, *Mn*-, *Co*-Cyanamid
„ „ 1 352 177 [1918] „ „ 1 352 178 [1919] „ „ 1 352 179 [1919]	„ „	Cyanamide
„ „ 1 363 392 [1919]	„ „	Kalium-Ferrocyanid
„ „ 1 363 393 [1919]	„ „	Alkalicyanid auf porösem Träger
A. P. 1 352 180/1/2 [1920]	„ „	Cyanamide
„ „ 1 439 291/2 [1920]	„ „	Alkali-Ferrocyanide
E. P. 140 394 [1920]	„ „	Bariumcyanid
A. P. 1 454 591 [1921]	„ „	Vorkontakt, bestehend aus Zersetzungsprodukten von Salzen der Eisencyanwasserstoffsäuren
„ „ 1 454 599 [1921]	„ „	Alkali- u. Erdalkalicyanide
„ „ 1 473 543 [1921]	„ „	Aktive *CN*-Gruppen enthaltende, aus organischen Alkalisalzen mit NH_3 hergestellte Kontakte
„ „ 1 473 544 [1921]	„ „	Cyanamide der Erdalkalien
„ „ 1 483 412 [1921] *D. R. P.* 398 776 [1922]	„ „	Alkali, Kohle und katalytisch wirksame Stoffe wie *Fe*, *Mn*
A. P. 1 483 414 [1922]	„ „	Wiederbelebung des Kontaktes
E. P. 159 960 [1919]	NITROG. FIXATION SYND.	*Fe* aus Eisennitrat
Norw. P. 24 836 [1913]	NORSK-HYDRO	Titan- und Vanadinoxyd
E. P. 153 290 [1920]	„ „	Zersetzungsprodukt von Cyaniden
„ „ 159 878 [1920]	„ „	Alkali- oder Erdalkalicyanide als Aktivator
„ „ 168 902 [1921]	„ „	Alkalihaltiges Ferri-Ferrocyanid
F. P. 542 052 [1921]	„ „	Beseitigung der pyrophorischen Eigenschaften von Katalysatoren
D. R. P. 366 148 [1922]	„ „	*Fe*, *Ni*, *Co*, *Mn*, *Cr* mit Alkali- oder Erdalkalicyaniden
E. P. 218 992 [1924]	„ „	Eisencyanid mit Zusätzen
Norw. P. 43 263 [1924]	„ „	Alkali-, Aluminium-, Eisencyanide
„ „ 43 786 [1926]	„ „	Kombination von empfindlichen und unempfindlichen Katalysatoren
E. P. 127 064 [1918]	„ „	Metalle der 2. Untergruppe der Gruppen I—V des periodischen Systems
A. P. 1 092 167 [1914]	PEACOCK	Eisennitride, Eisenhydride
„ „ 1 521 708 [1923]	„	Aluminiumhydrid
D. R. P. 250 085 [1911]	„	*Zn* oder *Zn*-Legierungen
„ „ „ 254 934 [1911]	SOC. GÉN. DES NITRURES, übertragen auf *BASF*	Wolframpulver auf Asbest
F. P. 514 046 [1919] *F. P.* 29 659/514 046 [1924]	STÉ. L'AIR LIQUIDE (CLAUDE)	*Fe* mit Zusätzen
F. P. 543 107 [1921] „ „ 543 108 [1921]	SOC. MIN. IND. FRANCO.-BRÉS.	Nitride der seltenen Erden
D. R. P. 397 933 [1923]	„	Glühen von Gemischen von Eisencyan- und *Al*-Verbindungen
E. P. 237 934 [1924]	SYNTH. AM. NITR. LTD. (COLLET)	Ferrite und Ferrate
„ „ 241 278 [1924]	TECHN. RES. WORKS und LUSH	Anod. Oxydation von Katalysatoren
F. P. 611 139 [1925]	TILCHE	Einwirkung radioaktiver Strahlen auf Katalysatoren
A. P. 1 495 655 [1921]	TINGLEY	Flüssiger Kontakt (Amalgam)
E. P. 247 225 [1926]	UHDE (MONT CENIS)	Komplexe Eisencyanide unter Verwendung wasserfreier Lösungsmittel
„ „ 253 122 [1926]	„ „ „	Komplexe Eisencyanide des Aluminiums
„ „ 140 060 [1920]	URFER und DUPARC (SOC. D'ET. MIN. ET IND.)	Nitride des Lithiums oder der Erdalkalien

Patent	Patentnehmer	Inhalt
E. P. 140 061 [1920]	URFER und DUPARC (SOC. D'ET. MIN. ET IND.)	Nitridbildende Metalle mit *Mg* oder *Al*
„ „ 199 025 [1923]	URFER (SOC. D'ETUDES MIN. ET IND.)	*Li*- oder Erdalkalimetall mit Magnesium- oder Calciumoxyd
„ „ 199 027 [1923]	„	Feinverteilte Metalle
„ „ 199 030 [1923] „ „ 199 032 [1923] *D. R. P.* 406 961 [1923]	„	Nitridbildendes Metall mit Zusätzen
E P. 253 540 [1925]	„	Metalle der *Fe*-Gruppe mit Lithium
D. R. P. 354 212 [1920]	WEINTRAUB	Siliciumcarbid als Träger
„ „ „ 252 997 [1912]	ZENTRALSTELLE F. WISS. TECHN. UNTERSUCHUNG, NEU-BABELSBERG, übertragen auf *BASF*	Ruthenium
„ „ „ 289 105 [1913]		Magnesiumoxyd als Träger
„ „ „ 288 496 [1914]		Chromoxyd als Träger

2. Allgemeine Verfahren, Apparatur, Gasreinigung.

Patent	Patentnehmer	Inhalt
D. R. P. 235 421 [1908]	*BASF* (HABER)	NH_3-Herstellung unter Druck im Kreislauf
„ „ „ 238 450 [1909]	„ „	Anwendung hoher Drucke von etwa 100–250 *Atm.* und mehr
„ „ „ 252 275 [1909] (*Zus. P.* z. *D. R. P.* 235 421)	„ „	Keine Vorwärmung der Gase
D. R. P. 254 344 [1910]	*BASF*	Reinigung der Gase durch Absorptionsmittel bzw. Vorkontakt
„ „ „ 254 571 [1911] „ „ „ 256 296 [1911] (*Zus. P.* z. *D. R. P.* 254 571)	„	Schutz der Hochdrucköfen gegen Wasserstoffangriff
D. R. P. 259 870 [1911]	„	Heizung der Gase durch Verbrennung von Wasserstoff im Kontaktofen
„ „ „ 265 295 [1912]	„	Schutz der Drucköfen gegen Wasserstoffangriff durch eine N_2-Schicht
„ „ „ 275 156 [1911]	„	Drucktragende Wand wird unter 450° gekühlt
„ „ „ 270 192 [1912]	„	Abscheidung von Ammoniak mit Hilfe flüssiger Absorptionsmittel
„ „ „ 277 526 [1912]	„	NH_3-Destillation unter Druck
„ „ „ 291 582 [1912]	„	Benutzung von kohlenstoff- und nickelarmen Spezialstählen für die Apparatur
A. P. 1 386 760 [1912]	„	Verfahren
D. R. P. 279 954 [1913] (*Zus. P.* z. *D. R. P.* 254 344)	„	Entfernung von Schwefel durch Alkalilauge unter Druck
D. R. P. 281 926 [1913]	„	Vermeidung von Überhitzungen des Kontaktes durch Kühlung
„ „ „ 282 505 [1913]	„	Entfernung von Kohlenoxyd durch stark NH_3-haltige Kupferchlorürlösung
„ „ „ 298 199 [1913] (*Zus. P.* z. *D. R. P.* 291 582)	„	Benutzung von Spezialstählen mit hohem Kohlenstoffgehalt für die Apparatur
D. R. P. 288 843 [1914] (*Zus. P.* z. *D. R. P.* 288 450)	„	Absorption von *CO* unter Zugabe von Sauerstoff
D. R. P. 289 694 [1914]	„	Entfernung von *CO* durch ammoniakalische Kupferoxydullösungen
„ „ „ 306 333 [1916] (*Zus. P.* z. *D. R. P.* 291 582)	„	Verwendung von Edelstählen als Apparaturmaterial
D. R. P. 374 774 [1921]	„	Abscheidung des Ammoniaks durch Wasser
„ „ „ 379 879 [1922] (*Zus. P.* z. *D. R. P.* 374 774)	„	Abscheidung des Ammoniaks durch Wasser unter Kühlung
D. R. P. 405 309 [1921]	„	Elektrische Heizung von Druckgasen
E. P. 258 154 [1925]	BLACKBURN und THOMAS	NH_3 aus Wasserdampf und Stickstoff mit Hilfe von Katalysatoren
„ „ 155 776 [1920]	BRUTZKUS	Vereinigung von N_2 und H_2 in einem Kompressor
„ „ 10 612 [1914]	CALVERT	Thermische Regelung

Patent	Patentnehmer	Inhalt
F. P. 495 725 [1917]	CASALE	Beschreibung des Verfahrens
D. R. P. 359 974 [1920] *F. P.* 527 818 [1920] „ „ 534 721 [1921]	CASALE u. LEPESTRE	Wärmeregeneration, Kontaktofen
D. R. P. 374 773 [1921] *F. P.* 541 741 [1921]	„ „ „	Abscheidung des Ammoniaks
D. R. P. 374 775 [1921] *F. P.* 26 666/534 721 [1922]	„ „ „	Kontaktofen
„ „ 26 712 541 741 [1922]	„ „ „	Vermeidung von Überhitzungen der Kontaktmasse
F. P. 570 966 [1923]	„ „ „	Einführung des Frischgases in den Kreislauf mit Injektor
„ „ 583 248 [1924]	„ „ „	Gasreinigung durch Ammoniak
„ „ 573 761 [1922]	CAUQUIL	Mechanische Regelung der Temperatur der Kontaktmasse
„ „ 575 022 [1923]	„	Abscheidung von Ammoniak in 2 Stufen
„ „ 599 768 [1925]	CICALI	Apparatur und Arbeitsweise
	CLAUDE s. STÉ. CHIM. DE LA GRANDE PAROISSE und SOC. L'AIR LIQUIDE	
A. P. 1 611 359 [1922]	COMPR. GAS CORP.	Gasherstellung und Ammoniakgewinnung
„ „ 1 319 663 [1919]	DAVIS und BRYAN	Kreislaufverfahren; Absorption des NH_3 durch Kohle
F. P. 587 972 [1924]	DÉLY	Reinigung des Gasgemisches in der Kälte
A. P. 1 408 754 [1918]	ELROY	Kohlenoxyd, Stickstoff und Wasserdampf über Katalysatoren
F. P. 552 057 [1922] *D. R. P.* 392 408 [1922]	FAUSER	Beschreibung des Verfahrens
F. P. 604 042 [1925]	„	Kontaktofen
A. P. 1 328 082 [1919] „ „ 1 333 404 [1919]	GARDINER	Nascierender Wasserstoff gibt mit Luftstickstoff Ammoniak
E. P. 120 546 [1918]	GEN. CHEM. COMP.	Beschreibung des Verfahrens
„ „ 124 762 [1918]	„ „ „	Kontaktofen und Wärmeaustauscher
A. P. 1 337 903 [1918]	GREENWOOD	Gasreinigung durch Alkaliamide
„ „ 1 312 534 [1918]	„	Hohe Strömungsgeschwindigkeit der Gase
„ „ 1 329 397 [1918]	„	Wärmeaustauscher für den Kontaktofen
D. R. P. 334 246 [1919]	„	Mischung der Gase
E. P. 229 354 [1918] *D. R. P.* 347 696 [1919]	GREENWOOD und TATE	Kontaktofen mit Wärmeaustauscher
A. P. 1 557 687 [1921]	HAGGENMACHER	Kontinuierliche Einführung von pulverförmigem Kontakt.
D. R. P. 387 883 [1919] „ „ „ 389 297 [1919] (*Zus. P. z. D. R. P.* 387 883)	HARTER und OEHLRICH	Hintereinanderschalten von Kontaktöfen.
D. R. P. 378 290 [1921]	HARTER und MEYER	Ammoniakherstellung in PLAUSONscher Kolloidmühle
„ „ „ 395 509 [1921]	HARTER und OEHLRICH	Wiederbelebung von Kontakten
„ „ „ 440 607 [1923]	HARTER und MEYER	Kombination von Hochdruck- und Niederdruckverfahren
A. P. 1 436 949 [1912]	DE JAHN (ATMOSPH. NITROG. CORP.)	Gasreinigung durch Alkaliamide
F. P. 583 193 [1924]	DE JAHN (GEN. CHEM. COMP.)	Reinigung der Gase durch flüssiges Ammoniak
„ „ 587 275 [1924]	„	N_2-H_2-Gemisch.
D. R. P. 346 122 [1920]	KAISER	Gewinnung von Nitriden und Ammoniak
E. P. 128 623 [1917]	MAXTED	Heizung des Kontaktofens
„ „ 131 049 [1918]	„	Reinigung der Gase von Kohlenoxyd durch Nickel
„ „ 134 572 [1918]	„	Abscheiden von NH_3 durch feste Salze

Patent	Patentnehmer	Inhalt
F. P. 491 977 [1916]	MAYER	Synthetische Herstellung von NH_4Cl unter Druck mit Hilfe von Katalysatoren und stillen Entladungen
„ „ 491 985 [1916]	„	Synthetische Herstellung von Ammonsulfat nach *F. P.* 491 977
D. R. P. 343 320 [1914]	METALLBANK und METALLURG. GES.	Abscheidung von NH_3 als Salznebel
Schw. P. 84 617 [1919]	MICHAEL (OLTEN)	NH_3-Synthese in Gegenwart von NH_4Cl
A. P. 1 490 627 [1919]	MOSES	NH_3 durch Einwirkung von H_2 auf flüssigen N_2, durch örtliches Erhitzen
E. P. 261 388 [1926]	MÜLLER	Reinigung der Gase mit Hilfe von Hydriden
A. P. 1 454 591 [1921]	NAGELVOORT	Reinigung der Gase durch Vorkontakt aus Cyanamiden
„ „ 1 403 391 [1918]	NITROG. CORP. (CLANCY)	Gasreinigung mit Natronkalk und Natrium
„ „ 1 454 591 [1921]	„	Gasreinigung durch Vorkontakt aus Cyanamiden
„ „ 1 483 413 [1921]	„	Gasreinigung durch Alkali-Kohle-Stickstoff-Verbindungen
„ „ 1 507 560 [1921]	„	Beschreibung des Verfahrens
„ „ 1 463 280 [1921]	„	Kontaktofen
„ „ 1 518 421 [1922]	„	NH_3-Abscheidung durch Verflüssigung
F. P. 593 482 [1925]	„	Reinigung der Gase durch flüssiges NH_3
E. P. 197 872 [1922]	NORSK HYDRO	Kontaktofen, Unterteilung der Kontaktzone
D. R. P. 396 297 [1923]	„ „	Reinigung der Gase durch in flüssigem NH_3 gelöste Alkali- oder Erdalkalimetalle
F. P. 576 507 [1924]	„ „	Abscheidung des NH_3 durch ammoniakbindende Salze
Schw. P. 112 392 [1924]	„ „	Kontaktofen; Zweikammeranordnung
Norw. P. 43 725 [1926]	„ „	Kontaktofen; Konzentrische Anordnung von Katalysatorkammern
„ „ 43 787 [1926]	„ „	Temperaturregulierung im Kontaktofen durch Einführung von Gas in verschiedene Zonen
F. P. 587 722 [1924]	PATART	Ausnutzung der Verdampfungskälte des flüssigen NH_3 zur Kühlung der Gase
„ „ 576 917 [1924]	„	Gleichzeitige Kompression und Zirkulation von Gasen
„ „ 618 439 [1926]	„	Erhitzung von Katalysatoren mittels eines durch die Kontaktmasse hindurchgeschickten elektrischen Stromes.
D. R. P. 348 669 [1920]	SIEMENS und HALSKE	Kontaktofen
F. P. 543 222 [1921]	SOC. CHIM. D. L. GRANDE PAROISSE (CLAUDE)	Weiches Eisen als Material für Kontaktöfen
„ „ 543 199 [1921]		Reinigung der Gase durch Vorkontakt
„ „ 611 417 [1925]	„	Kontaktofen, gleichmäßige Verteilung der Reaktionsgase
D. R. P. 345 865 [1918]	SOC. IND. D. PROD. CHIM.	Abscheiden von NH_3 durch Natriumbisulfatlösung.
F. P. 471 162 [1913] *D. R. P.* 393 998 [1914]	SOC. L'AIR LIQUIDE (CLAUDE)	Entfernung von CO_2 aus Gasgemischen
F. P. 469 584 [1913] *D. R. P.* 398 574 [1914]	„	Trennung von Gasgemischen
F. P. 503 281 [1917]	„	Beschreibung des Verfahrens
F. P. 22 337/503 281 [1917] *F. P.* 503 285 [1917]	„	Schutz der Kontaktöfen gegen Wasserstoffangriff
F. P. 22 430/503 281 [1918]	„	Verhinderung des Zusammenpressens der Kontaktmasse
F. P. 504 893 [1918] „ „ 505 009 [1918] *D. R. P.* 358 021 [1920]	„	Schutz der Hochdrucköfen gegen chemischen und thermischen Angriff
F. P. 505 390 [1918] *D. R. P.* 373 913 [1920]	„	Beschreibung der Apparaturen

Patent	Patentnehmer	Inhalt
F. P. 505 494 [1918] „ „ 505 495 [1918] *D. R. P.* 341 230 [1920]	SOC. L'AIR LIQUIDE (CLAUDE)	Beschreibung der Apparaturen
F. P. 506 058 [1919]	„	„ „ „
„ „ 512 655 [1919] *D. R. P.* 359 900 [1920]	„	Regelung der Kontakttemperatur
F. P. 520 464 [1919]	„	Wärmeregelung bei Hyperdrucken
„ „ 523 869 [1920]	„	Zirkulation der Gase ohne Umlaufpumpe
„ „ 524 520 [1920]	„	Wärmeregulierung der Kontaktöfen
„ „ 524 648 [1920] *D. R. P.* 362 253 [1921]	„	„ „ „
F. P. 525 927 [1920] *D. R. P.* 404 687 [1921]	„	Keine Außenkühlung der Kontaktöfen
F. P. 536 770 [1920] *D. R. P.* 368 531 [1921]	„	Kontaktofen, besondere Gasführung
F. P. 537 195 [1920]	„	Vorwärmung der Gase
„ „ 540 351 [1921] *D. R. P.* 439 539 [1921]	„	Kontaktofen, besondere Gasführung
„ „ „ 380 327 [1922]	„	Abzapfen des Ammoniaks unter Druck
Schw. P. 100 475 [1922]	„	Reinigung der Gase durch Vorkontakt
F. P. 578 298 [1923]	STÉ. L'AIR LIQUIDE (CLAUDE)	Zirkulationspumpen
E. P. 220 650 [1924]	SYNTH. AM. NITR. LTD.	Apparatur
„ „ 221 229 [1924]	„	Kontaktofen, besondere Anordnung des Kontaktes
„ „ 226 224 [1924]	„	NH_3-Abscheidung in 2 Stufen
„ „ 240 350 [1925]	„	Trocknen des Gasgemisches durch Kühlung
„ „ 240 752 [1925]	„	Apparatur; Einführung von elektrischen Stromleitungen
„ „ 241 071 [1925]	„	NH_3-Abscheidung durch Wasser
„ „ 241 817 [1925]	„	Kontaktofen mit besonderer Gasführung
„ „ 248 999 [1925]	„	Kontaktofen mit besonderer Vorwärmung der Gase
„ „ 255 232 [1925]	„	Kontaktofen mit Wärmeaustauscher
„ „ 255 963 [1925]	„	Konstanthaltung der Reaktionstemperatur durch Umkehrung des Gasstroms
„ „ 255 964 [1925]	„	Kontaktofen. Umkehrung des Gasstroms
A. P. 1 517 870 [1922]	TINGLEY	NH_3 aus N_2 und H_2O-Dampf mit Hilfe von CaC_2
E. P. 247 226 [1926]	UHDE (MONT CENIS)	Reinigung der Gase mit in Natriumamid gelöstem Natrium
„ „ 250 963 [1926]	„ „ „	Gasreinigung mittels Alkali- oder Erdalkalimetallen bzw. deren Amiden
„ „ 259 230 [1926]	„ „ „	Kontaktofen, besondere Gasführung
D. R. P. 274 538 [1913]	VALLALALAT	Ein- und Abführung der Gase aus dem Kontaktraum an verschiedenen Stellen
Schw. P. 72 825 [1916]	VOGT	NH_3 durch Überleiten von CO, H_2 und N_2 über Metallchlorür
D. R. P. 342 622 [1920]	WÖTZEL	NH_3-Synthese mit Hilfe von nascierendem H und ionisiertem Stickstoff
„ „ „ 286 853 [1913]	ZENTRALSTELLE F. WISS. TECHN.	Druckgefäß mit Einsatz aus Quarz, Porzellan u. s. w.
„ „ „ 290 877 [1913] *Zus. P. z. D. R. P.* 286 853	UNTERSUCHUNGEN, NEU-BABELSBERG,	Doppelwandige Druckgefäße
D. R. P. 286 666 [1914]	übertragen auf *BASF* „	Verwendung doppelwandiger Druckgefäße, innen Aluminium
„ „ „ 287 958 [1914]	„	Doppelwandige Druckgefäße, innen Silber
F. P. 574 960 [1923]	ZORZI	Schutzvorrichtung der Druckgefäße gegen Wasserstoffangriff

Literatur: Historisches und Allgemeines. DONATH-FRENZEL, Die technische Ausnutzung des atmosphärischen Stickstoffs. Leipzig 1907. – E. v. MEYER, Geschichte der Chemie. Leipzig 1914. – NERNST, Theoretische Chemie. Stuttgart 1926. – F. HABER und VAN OORDT, *Ztschr. anorgan.*

Chem. 43, 111 [1904]; 44, 341 [1905]. — NERNST, *Ztschr. Elektrochem.* 13, 521 [1907]. — JOST, *Ztschr. Elektrochem.* 14, 373 [1908]; *Ztschr. anorgan. Chem.* 57, 414 [1908]. — F. HABER und LE ROSSIGNOL, *B.* 40, 2144 [1907]; *Ztschr. Elektrochem.* 14, 181 [1908]. — F. HABER, *Chem.-Ztg.* 1910, 345; *Ztschr. Elektrochem.* 16, 244 [1910]; *Ztschr. angew. Chem.* 27, 473 [1914]; *Ztschr. Elektrochem.* 20, 597 [1914]; 21, 89, 128, 191, 206, 228, 241 [1915]. — BERNTHSEN, Die synthetische Gewinnung des Ammoniaks. Vortrag auf dem VIII. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie. New York 1912; *Ztschr. angew. Chem.* 26, 10 [1913]. — C. BOSCH, Stickstoff in Wirtschaft und Technik. *Naturwiss.* 8, 867 [1920]. — F. HABER, Über die Darstellung des Ammoniaks aus Stickstoff und Wasserstoff. *Naturwiss.* 10, [1922]. — A. MITTASCH, Der gegenwärtige Stand der Industrie des synthetischen Ammoniaks. Naturwissenschaftliche Monatshefte 1925, 205; Bemerkungen zur Katalyse. *B.* 59, 13 [1926]. — TAYLOR und KISTIAKOWSKY, Kontaktkatalyse und Aktivierung der Gase durch Adsorption. *Ztschr. physikal. Chem.* 125, 341 [1927]. — KAISER, Der Luftstickstoff und seine Verwertung. 2. Aufl. Berlin-Leipzig 1919. — WAESER, Die Luftstickstoffindustrie (Chemische Technologie in Einzeldarstellungen). Leipzig 1922. — HACKSPILL, L'Azote. Paris 1922. — WAESER, Die Stickstoffindustrie. Dresden-Leipzig 1924. — PASCAL, Synthèses et Catalyses Industrielles. Paris 1924. — BRÄUER-D'ANS, Fortschritte in der anorganischen chemischen Industrie. 2. Bd. I. Teil, Berlin 1925. — MUSPRATT, Erster Ergänzungsband zu MUSPRATTs enzyklopädischem Handbuch der technischen Chemie. Herausgegeben von Neumann, Braunschweig 1926. — KNOX, Fixation of Atmospheric Nitrogen. London. — CLAUDE, *Compt. rend. Acad. Sciences* 169, 649, 1039 [1919]; 170, 174 [1920]; 172, 442; 174, 157, 680; *Chim. et Ind.* 3, 5 [1921]; 11, 1055 [1924]; *Technique moderne* 1920, 449. — MIOLATI, *Giorn. Chim. Ind. appl.* 5, 439 [1923]. — F. A. ERNST, F. C. REED und W. L. EDWARDS, Beschreibung einer Anlage für 3 *t* NH_3. *Ind. engin. Chem.* 17, 775, [1925]. — G. FAUSER, *Giorn. Chim. ind. appl.* 6, 471 [1924]. — KRAUCH, *Stahl u. Eisen* 47, 1120 [1927]. — ERNST und SHERMAN, *Journ. Ind. engin. Chem.* 19, 196 [1927). — WIGGLESWORTH, *Chemistry and Industry* 46, 313 [1927]. — WAESER, *Chem.-Ztg.* 1927, H. 49, Fortschrittsberichte, S. 33. — BORCHARDT, *Gas- und Wasserfach* 70, 564 [1927].

Spezielle wissenschaftliche Untersuchungen. BRINER und KAHN, *Journ. Chim. physique* 12, 534 [1914]. — MAXTED, *Journ. chem. Soc. London* 113, 168, 386 [1918]; 115, 113, 1050 [1919]; 117, 1280, 1501 [1920]; 119, 225, 1280 [1921]; 121, 1760 [1922]; *Journ. Soc. Chem. Ind.* 37, T. 105 [19.8]. — LANGMUIR, *Journ. Amer. chem. Soc.* 40, 1361 [1918]. — MAURER, *Ztschr. anorgan. Chem.* 108, 273 [1919]. — GUICHARD, *Bull. Soc. Encour. Ind. Nationale* 119, 71 [1920]. — FIRMIN, *Ind. chimique* 9, 147 [1922]. — ANDERSEN, *Ztschr. f. Physik* 10, 54 [1922]. — LARSSON und Mitarbeiter, *Chem. metallurg. Engin.* 26, 493, 555, 588, 647, 683 [1922]; *Journ. Amer. chem. Soc.* 45, 2918, [1923]; 46, 367 [1924]; *Ind. engin. Chem.* 18, 1305 [1926]. — TOMINAGA, *Ztschr. Elektrochem.* 30, 528 [1924]. — RUSSEL und TAYLOR, *Journ. physical Chem.* 29, 1325 [1925]. — HINSHELWOOD und BURK, *Journ. chem. Soc. London* 127, 1105 [1925]. — ALMQUIST und Mitarbeiter, *Journ. Amer. chem. Soc.* 48, 2814, 2820 [1926]; *Ind. engin. Chem.* 18, 307. — CONSTABLE, *Nature* 116, 278 [1925]; 117, 230 [1926]. — PALMER, *Proceed. Roy. Soc. London* (A) 110, 133 [1926]. — FRANKENBURGER, *Ztschr. Elektrochem.* 32, 481 [1926]. — SCHWAB, *Ztschr. physikal. Chem.* 128, 161 [1927]. — DEW und TAYLOR, *Journ. physical Chem.* 31, 277 [1927] u. a. m., s. S. 383 ff.

Wirtschaftliches und Rentabilität. DYES, Internationales Handbuch der Weltwirtschaftschemie 1913/14—1919/20. — W. RATHENAU, Die Organisation der Rohstoffversorgung. Vortrag. Berlin, 20. Dezember 1915. — STRECKER, Die Stickstofferoberung der Luft und ihre volkswirtschaftliche Bedeutung. Dresden-Leipzig 1917. — W. EUCKEN, Die Stickstoffversorgung der Welt. Stuttgart-Berlin 1921. — BUEB, *Chem.-Ztg.* 1926, 999. — MOSSNER, Handbuch der internationalen Stickstoff- und Superphosphatindustrie. Berlin 1927. — TONIOLO, *Giorn. Chim. ind. appl.* (November-Dezember 1919). — PATART, Mémoires et comptes rendus des travaux de la société des ingénieurs de France 1922, 234; *Le Génie Civil* 80, 499 [1922]. — SCHÖNFELDER, *Ber. Ges. Kohlentechn.* (*Dortmund-Ewing*) 1925, 387, 397. — FIRMIN, *Ind. chimique* 11, 200, 440 [1924]; 12, 11, 208, 255, 446 [1925]; 13, 8, 154, 252 [1926]. — G. CLAUDE, *Compt. rend. Acad. Sciences* 182, 877 [1926]. — N. CARO, *Chemische Ind.* 1927, 181.

C. Müller.

Ammoniaksoda s. Natriumverbindungen.

Ammonite s. Schlagwettersichere Sprengstoffe unter Explosivstoffe.

Ammoniumverbindungen.

1. ***Ammoniumacetat*** s. Essigsäure.

2. ***Ammoniumbromid*** s. Bromverbindungen.

3. ***Ammoniumcarbonat.*** Das kohlensaure Ammoniak des Handels wird gewöhnlich entweder durch Sublimation aus $(NH_4)_2SO_4$ und $CaCO_3$, aus Gaswasser oder aus NH_3, CO_2 und H_2O dargestellt. Nach KÖHLER (LUNGE-KÖHLER, Steinkohlenteer und Ammoniak, Bd. II, 427 ff.) mischt man 1 Tl. $(NH_4)_2SO_4$ mit $1^1/_2$—2 Tl. geschlämmter Kreide, setzt manchmal noch etwas Holzkohlenpulver zu und destilliert das Gemenge aus liegenden, zylindrischen Gußeisenretorten, die durch unmittelbares Feuer geheizt werden. Die Hitze darf anfangs nicht sehr groß sein, muß jedoch allmählich bis zur Rotglut gesteigert werden. Die Dämpfe läßt man in hintereinanderliegende Bleikammern, die mit Türen versehen sind, eintreten und kühlt sie entweder durch Luft oder durch Wasser. Am Boden der Kammern sammelt sich infolge der stets vorhandenen und für den Arbeitsvorgang notwendigen Feuchtigkeit

gesättigte Salzlösung, die durch ein Rohr abgeführt wird. Die aus der letzten Kammer entweichenden Dämpfe werden zur Absorption des NH_3 in einem kleinen Bleiturm, der mit Koks gefüllt ist, mit Schwefelsäure gewaschen. Man macht nacheinander mehrere Destillationen und klopft dann das in Krusten angesetzte Salz ab. Es ist meist nicht rein und wird gewöhnlich noch einmal sublimiert. Hierzu bedient man sich bleierner Kessel, auf die man Hüte aus spitz aufgerolltem, mit Papier verklebtem Walzblei aufsetzt. Für die zweite Sublimation genügt eine Temperatur von 70°.

Bei der Entstehung aus dem Salzgemisch bildet sich nach DIVERS (*Journ. chem. Soc. London* 8, 171 [1870]) $(NH_4)_2CO_3$ oder wahrscheinlicher das Carbamat,

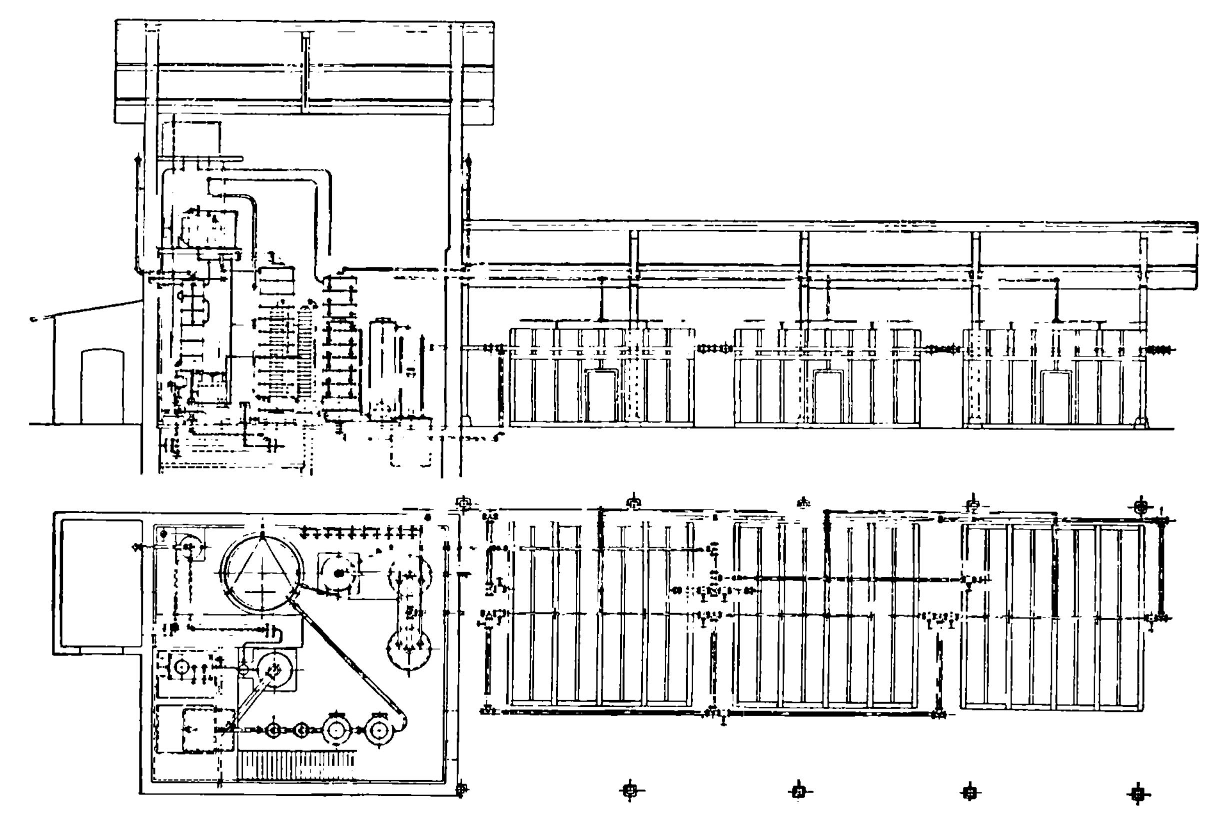


Abb. 148. Anlage zur Herstellung von Hirschhornsalz nach F. BENDEL, Magdeburg.

$NH_4CO_2(NH_2)$, und dieses geht bei dem Umsublimieren in das käufliche, sog. Hirschhornsalz, $(NH_4)HCO_3$, über.

Die Fabrikation des Hirschhornsalzes aus Gaswasser beschreibt HILGENSTOCK (LUNGE-KÖHLER, Bd. II, 432) an Hand von Abb. 148, die eine Anlage von F. BENDEL, Magdeburg S, darstellt. Die Apparatur stimmt bezüglich der Destillation des Gaswassers mit der für Salmiakgeist gebräuchlichen durchaus überein, doch sind die Absorptionsgefäße für das Ammoniak auch zum Einleiten von CO_2 eingerichtet. Ferner kann man in die Schlangen der Absorptionsgefäße sowohl Kühlwasser wie Dampf einführen. Man absorbiert nun das Ammoniak unter Kühlung gleichzeitig mit dem CO_2, bis die Lösung 1,40 wiegt, was etwa 44,25% Carbonat entspricht. Darauf erhitzt man durch indirekten Dampf und sublimiert das Hirschhornsalz bei 70° in drei hintereinanderliegende Bleikammern, die in verschiedener Reihenfolge geschaltet werden können. Das gewonnene Salz ist völlig rein und wird entweder gemahlen oder durch nochmalige Sublimation in der bereits früher beschriebenen Weise in Stückware umgewandelt.

Nach F. C. GLASER (*E. P.* 5761 [1884]) werden Ammoniumsalze zusammen mit

der berechneten Menge Na_2CO_3 und etwas $NaHCO_3$ destilliert. KUNHEIM & Co. sublimierten früher NH_4Cl mit $BaCO_3$ und gewannen $BaCl_2$ als Nebenerzeugnis. CHATFIELD (*E. P.* 6151 und 6152 [1888]) destilliert $(NH_4)_2SO_4$ mit MgO, absorbiert das NH_3 nebst CO_2 in H_2O und sublimiert aus der 20° *Bé* zeigenden Lösung das Carbonat in Bleikammern.

Zur Gewinnung von NH_4HCO_3 aus Destillationsgasen will SEIDLER (*D. R. P.* 26633) rohes Gaswasser über $CaCO_3$ destillieren, das *konz.* Destillat mit CO_2 von H_2S befreien und NH_4HCO_3 durch Sublimation der Lösung darstellen. H. R. LEWIS (*E. P.* 14618, [1895]) leitet CO_2-haltige Abgase und NH_3-Dämpfe von der Gaswasserdestillation in Sublimationskammern, reinigt das Sublimat durch einen Luftstrom von H_2S und führt es durch CO_2 in $(NH_4)HCO_3$ über. KARL FRANKE, Bremen, empfiehlt, reines NH_3-Gas und CO_2 in berechneter Menge in Kammern aus Zementbeton einzuführen und das entstandene Salz durch Sublimation zu reinigen. Nach dem Verfahren von C. RASPE (*D. R. P.* 70977 und 83556) wird Gaswasser mit $ZnCO_3$ von H_2S und mit Öl von teerigen Stoffen befreit und darauf destilliert. Die Dämpfe reinigt man in geheizten, mit Holzkohle gefüllten Türmen, entwässert sie gegebenenfalls und läßt sie dann kondensieren.

J. BUEB und die DEUTSCHE KONTINENTAL-GASGESELLSCHAFT empfehlen endlich nach *D. R. P.* 237 524, *E. P.* 9177 und 22586 [1910], *A. P.* 1 004 362, zur Gewinnung von festem NH_4HCO_3 ein Gemisch von NH_3, CO_2 und H_2O-Dampf durch ein Rohr zu leiten, das über die Zersetzungstemperatur des Carbonats, nämlich über 200° erhitzt ist. Die Dämpfe werden in gekühlten Kammern bei etwa 60° verdichtet, Man soll den Fabrikationsgang auf diese Art bedeutend beschleunigen können. Späteren Vorschlägen zufolge genügt es (*D. R. P.* 246 017), die Gase oder eines von ihnen durch Wasser von 60—90° zu leiten. Durch die Menge des Wasserdampfes regelt man den Ammoniakgehalt des erzeugten Gases (*D. R. P.* 252 276). Nach neueren Versuchen ist ein besonderes Erhitzungsgefäß nicht notwendig. Man leitet NH_3 und CO_2 in Wasser, das sich im unteren Teil der Sublimationskammer befindet, und kühlt den oberen Teil (*D. R. P.* 285 498, 285 531). Die *BASF* (*D. R. P.* 318 236) leitet die Reaktionsgase über gekühlte, rotierende Körper und entfernt das entstandene Salz durch Schaber.

Die Herstellung des Bicarbonats erzielt die *Bamag* (*D. R. P.* 404 908) durch Einleiten CO_2-armer Gase mit der entsprechenden NH_3-Menge in eine neutrale Ammoncarbonatlösung unter Druck. Das Salz zerfällt sehr leicht, was durch Aufbewahren in einer CO_2-Atmosphäre verhindert werden soll.

Das käufliche Ammoniumcarbonat ist ein Gemisch von $(NH_4)HCO_3$ und Ammoniumcarbonat und kommt in 2 Formen vor, nämlich als $2(NH_4)HCO_3$, $CO(NH_2)(ONH_4)$ mit 28,81% NH_3, 55,96% CO_2 und 15,25% H_2O und als $(NH_4)HCO_3$, $CO(NH_2)(ONH_4)$ mit 32,48% NH_3, 56,05% CO_2 und 11,47% H_2O. Die erstgenannte Form wird beim allmählichen Erhitzen in der Retorte flüssig und löst sich bei 13° in 4 Tl. H_2O, bei 49° in 2 Tl. H_2O. Das NH_2-reichere Salz schmilzt nicht beim Erwärmen; es verwittert an der Luft, verliert dabei 47% und läßt NH_4HCO_3 zurück. Es löst sich bei 15° in 2 Tl. H_2O, bei 55° in 1,5 Tl. H_2O. Die Lösung gibt bei 75° viel CO_2, bei 85° auch NH_3 ab, bei 100° ist alles Salz verflüchtigt.

Das Salz kommt in Holzfässern, die mit Pergamentpapier ausgekleidet sind, in den Handel und wird in der Färberei, Wollwäscherei, als Backpulver und in der Medizin verwendet.

4. Ammoniumchlorid. Das Chlorammonium, der Salmiak, wird nach folgenden grundsätzlichen Methoden gewonnen:

1. Aus dem Gaswasser bzw. seinen Destillaten.
2. Durch direkte Vereinigung von NH_3 und HCl.
3. Aus NH_3 und Metallchloriden.
4. Aus Ammonsalzen durch wechselseitige Umsetzung.

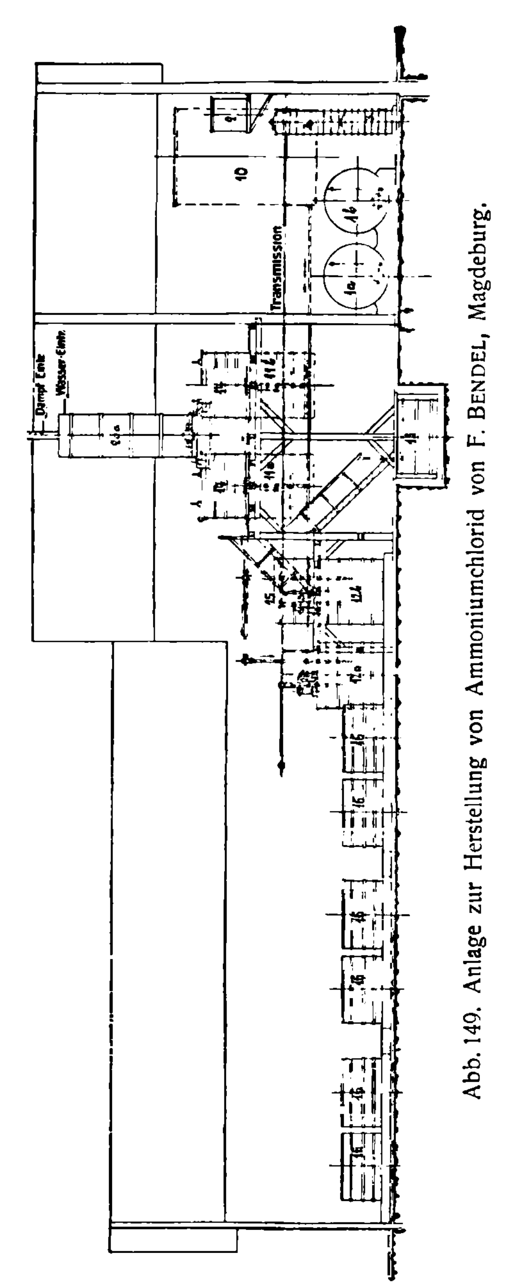


Abb. 149. Anlage zur Herstellung von Ammoniumchlorid von F. BENDEL, Magdeburg.

Anfänglich pflegte man das gewöhnliche Gaswasser, den Wascherablauf, mit Salzsäure zu sättigen, ließ die teerigen Bestandteile absitzen, filtrierte die Salzlösung und dampfte sie zur Krystallisation ein. Der Brennstoffverbrauch war jedoch sehr groß, weshalb man dazu überging, verdichtetes Gaswasser (s. S. 358) mit starker Salzsäure zu sättigen und die Lösung zur Krystallisation einzuengen. Dieses Verfahren ist noch heute hier und da gebräuchlich. Um das lästige Schäumen bei der Neutralisation zu vermeiden, verdichtet man das Gaswasser unter vorheriger Ausscheidung von H_2S und CO_2 durch Vorwärmung. Verwendet man ein Wasser mit 17% NH_3 und eine Säure mit 33% HCl, so braucht man für 100 *kg* verdichtetes Gaswasser 110,6 *kg* Salzsäure und erhält 210,6 *kg* Lösung mit 53,5 *kg* NH_4Cl, also mit 25,4% Salmiak. Eine solche Lösung ist nahezu gesättigt und braucht zur Krystallisation nur wenig eingeengt zu werden.

HILGENSTOCK (LUNGE-KÖHLER, Steinkohlenteer und Ammoniak, Bd. II, 402) beschreibt eine Salmiakfabrik von F. BENDEL in Magdeburg-Sudenburg an Hand der Abb. 149 und 150, in denen bedeuten: *1* Vorratsgefäß für Gaswasser; *2* Gaswasserzuflußregler; *3* CO_2-Ausscheider; *4* Abtreiber; *5* Kalkmilchzersetzer; *6* Konzentrationskühler; *7* Ablaufglocke; *8* Ölscheider; *9* Auffangegefäß; *10* Vorratsgefäß für verdichtetes Gaswasser; *11* Vorratsgefäß für *HCl*; *12* Sättigungsbottiche; *13* Mischgefäß; *14* Konzentrationsbottiche; *15* Filterbottiche; *16* Krystallisatoren; *17* Abtropfbühne; *18* Schleuder; *19* Darre; *20* Skrubber; *21* Skrubbervorlage; *22* Pumpen; *23* Dampfmaschine; *24* Kalkmilchbereiter. Das verdichtete Gaswasser und die Salzsäure werden gleichzeitig in dünnem Strahl in die säurefest ausgekleideten Pitchpinebottiche (*12*), die mit Steinzeugrührwerk versehen sind, eingeleitet. Die ammoniumchloridhaltigen Dämpfe werden im Steinzeugskrubber (*20*) mit Wasser gewaschen, das man immer wieder benutzt, bis es sich genügend angereichert hat; dann kommt es in das Mischgefäß. Die Salmiaklösung läßt man absitzen, bringt sie in das Mischgefäß (*13*), setzt die Mutterlauge von den Krystallisatoren zu und pumpt das Ganze mit einem Dampfstrahlgebläse in die Konzentrationsbottiche, die ebenfalls aus Pitchpine bestehen und mit säurefesten Steinen ausgekleidet sind. Hier wird sie mit indirektem Dampfe in gußeiserner Schlange eingeengt, bis sie bei 100° mit Salmiak gesättigt ist. Die Dämpfe wäscht man in einem Koksskrubber mit Wasser, da sie Pyridin enthalten und daher übel riechen. Die eingeengte Lösung läßt man kurze Zeit absitzen, filtriert sie durch Leinwand und Knochenkohle in den heizbaren Pitchpinebottichen *15* und läßt sie in den Bottichen *16* an eingehängten Holzstäben krystallisieren. Nach 5–6 Tagen wird die Mutterlauge abgezogen und in den Betrieb zurückgegeben. Die Salmiakkrystalle schleudert man in *18* und darrt sie in *19* auf glasierten Tonplatten. Die Ware wird dann in Holzfäsern zum Versand gebracht.

In den Salmiakfabriken muß man Eisenkonstruktion vermeiden, da das Eisen durch die Dämpfe angegriffen wird. Man benutzt statt dessen entweder Holz oder Eisenbeton. Die Salzsäure wird in Steinzeuggefäßen oder in Holzkasten, die mit Guttapercha ausgekleidet sind, aufbewahrt.

K. FRANKE, Bremen, empfiehlt, Salmiak aus Gaswasser dadurch darzustellen, daß man die aus dem Abtreiber kommenden Ammoniakdämpfe, nachdem sie einen

Rückflußkühler passiert haben, in Salzsäure (*D* 1,1), die sich in einem Steinzeugtrog befindet, eintreten läßt. Die Abgase behandelt man wie die der Sulfatfabrikation. Die gesättigte Lösung enthält etwa 25% Salmiak und wird in bleiausgekleideten Holzkästen von 5—6 m^2 Grundfläche und 0,5 *m* Tiefe mit indirektem Dampfe eingeengt, bis sich an ihrer Oberfläche eine Salzhaut bildet. Dann läßt man sie in die Krystallisierpfanne ab, die aus Mauerwerk besteht, mit Blei verkleidet ist und durch Rauchgase oder Dampf geheizt werden kann. Die abgeschiedenen Krystalle werden auf eine Abtropfbühne geschöpft, abgeschleudert und ebenso wie Sulfat gelagert. Die Mutterlauge läßt man dauernd in die Krystallisierpfanne zurückfließen.

Abb. 150. Anlage zur Herstellung von Ammoniumchlorid von F. BENDEL, Magdeburg.

Nach einem Vorschlag der *Bamag* (*D. R. P.* 271421) wird das bereits salmiakhaltige Gaswasser mit Salzsäure und Kochsalz, zwecks Zersetzung der fixen Ammonsalze, behandelt, und das Ammonchlorid in bekannter Weise gewonnen.

Beim direkten Sulfatverfahren ohne vorherige Kühlung des Gases enthält die Sulfatlösung, besonders wenn die vergaste Kohle sehr kochsalzhaltig war, stets Salmiak. Dr. C. OTTO & Co. empfehlen im *D. R. P.* 239 997, diese Lösung, sobald sie sich auf 12—15% NH_4Cl angereichert hat, auf 50—70° abzukühlen. Der Salmiak soll sich dann fast chemisch rein abscheiden.

DUBOSC und HENZEY (*Bull. Soc. ind. Rouen* **1889**, 438; *Journ. Soc. chem. Ind.* **1890**, 614) wollen Gaswasser mit $FeCl_3$- und $CaCl_2$-Lösung in einem solchen Verhältnis mischen, daß FeS und $CaCO_3$ neben NH_4Cl entstehen. Die Lösung wird nach dem Absitzen abgezogen und eingedampft; der Niederschlag dient nach der Oxydation als Gasreinigungsmasse.

Auf Kokereien und Gaswerken, die kochsalzreiche Kohle verarbeiten, ist der Teer aus der Vorlage nicht selten so reich an Salmiak, daß schmiedeeiserne Vorlagen zerstört werden. Auf einer Kokerei des Ruhrbezirkes hatte Verfasser vor etwa 25 Jahren Gelegenheit, die Salmiakgewinnung aus derartigem Teer kennenzulernen. Sie war sehr einfach und bestand nur in systematischer Auslaugung des Teers und im Eindampfen der Salzlösung zur Krystallisation.

Infolge der großen Bedeutung, die das synthetische Ammoniak über das aus Gaswasser stammende gewonnen hat, finden jene Verfahren steigendes Interesse, die zur Gewinnung der Ammonsalze vom gasförmigen NH_3 ausgehen.

Stellt man Salmiak durch Vereinigung der beiden Komponenten, NH_3 und HCl, dar, so sucht man sowohl das Eindampfen der Lösungen als auch eine übermäßige, durch die hohe Reaktionswärme verursachte Erhitzung zu vermeiden. TERWELP empfiehlt (*D. R. P.* 374 764), NH_3- und HCl-Gas in eine Salmiaklösung, die während des Prozesses gewonnen wird, ohne Kühlung einzuleiten, die Dämpfe am Rückflußkühler zu verdichten und den Salmiak nach entsprechender Anreicherung beim Abkühlen auszukrystallisieren, worauf die Mutterlauge, wie erwähnt, in den Betrieb zurückkehrt. Demgegenüber vereinigt die *Agfa* (*D. R. P.* 326 619) die Komponenten in Gegenwart von so viel Wasser, daß dieses durch die Verbindungswärme verdampft wird. Die Schwerlöslichkeit des Salmiaks in Methylalkohol benutzt die HOLZVERKOHLUNGS-INDUSTRIE A. G. (*D. R. P.* 354 078), um nach Einleiten der beiden Gase das Salz abzuscheiden.

Wichtigkeit erlangten jene Verfahren, die NH_3 auf Chloride einwirken lassen. Die SALZWERKE HEILBRONN (*D. R. P.* 306 354) leiten NH_3 in Gegenwart von Wasserdampf über Alkali- oder Erdalkalimetallchloride, die auf mehr als 150° erhitzt sind.

Einige Vorschläge betreffen Prozesse, die zu den wechselseitigen Umsetzungen von Ammonsalzen mit Chloriden überleiten; es wird nämlich mit dem NH_3 Kohlensäure oder SO_2 eingeleitet, so daß als Zwischenstufen Ammoncarbonate oder -sulfite anzunehmen sind. Nach dem *A. P.* 805 581 der SOLVAY-PROCESSES CO. gewinnt man Salmiak durch gleichzeitige Einwirkung von NH_3-Gas und CO_2-Gas auf eine heiße Lösung von $CaCl_2$ von D 1,38. M. ADLER (*Ztschr. angew. Chem.* **1899**, 201–226) beschreibt dagegen ein Verfahren, aus $(NH_4)_2CO_3$ und $CaCl_2$ Salmiak herzustellen.

Eine gewisse Ähnlichkeit mit diesen Verfahren haben die Vorschläge von FRIEDRICH & CO. (*D. R. P.* 228 538) und F. DUVIENSART (*D. R. P.* 210 804), die auf die gleichzeitige Darstellung von NH_4Cl und Na_2SO_3 hinauslaufen. Nach dem ersten stellt man eine Mischung von 120 Tl. $NaCl$ und 180 Tl. H_2O her und leitet in diese äquivalente Mengen NH_3 und SO_2 derart ein, daß durch die Reaktionswärme die für die Abscheidung des H_2O-freien Na_2SO_3 nötige Erhitzung herbeigeführt wird. Man trennt die noch heiße Lösung vom Niederschlag und kühlt sie auf 35° ab, um das NH_4Cl auszuscheiden. Der Mutterlauge fügt man von neuem $NaCl$ zu und behandelt sie wieder mit NH_3 und SO_2. Im zweiten Fall geht man von einer gesättigten $(NH_4)_2SO_3$-Lösung aus, versetzt sie mit $NaCl$ und erhitzt, bis die Umsetzung erfolgt ist und sich das Na_2SO_3 ausgeschieden hat. Nach der Trennung von den Krystallen kühlt man die Lösung ab, läßt NH_4Cl auskrystallisieren und benutzt die Mutterlauge von neuem. Nach dem *E. P.* 20931 wird an Stelle von $NaCl$ Seesalz verwendet. Weitere Vorschläge: SIEGL (*D. R. P.* 411 952 und 412 922), CHEM. FABRIK KALK (*D. R. P.* 434 983).

Große praktische Bedeutung kommt der Salmiakgewinnung beim Ammoniaksodaprozeß zu. Dieser beruht bekanntlich auf der Reaktion $NH_4HCO_3 + NaCl = NaHCO_3 + NH_4Cl$.

Die *BASF* übt das Verfahren folgendermaßen aus: In geräumigen Kesseln, die mit Steinmaterial ausgekleidet sind und Kühlschlangen, ein Rührwerk und Zuleitungsröhren einerseits für die Kochsalzlösung, andererseits für NH_3 und CO_2 enthalten, läßt man zuerst auf die Lösung durch $1^1/_2$–2^h NH_3 und dann 18^h lang

CO_2 einwirken. Auf 269 Tl. $NaCl$ sind 78 Tl. NH_3 notwendig. Die nichtabsorbierten Gase werden in Waschtürmen von NH_3 befreit. Sobald die Umsetzung beendigt ist, wird das ausgefallene $NaHCO_3$ auf Drehfiltern abgesaugt, zentrifugiert und durch Erhitzen in Soda und CO_2 zerlegt. Die Mutterlauge destilliert man zwecks Wiedergewinnung von überschüssigem NH_4HCO_3, wobei NH_3 und CO_2 für die Reaktion mit $NaCl$ anfallen. Beim folgenden Eindampfen in Vakuumapparaten (Mehrkörperapparaten) scheidet sich zuerst Kochsalz ab, das man abtrennt; aus der Mutterlauge krystallisiert beim Abkühlen NH_4Cl aus. In Oppau werden auf diesem Wege mit 36 Umsatzkesseln täglich über 150 *t* NH_4Cl hergestellt.

D. R. P. betreffend NH_4Cl-Gewinnung beim SOLVAY-Prozeß: *BASF*: 310112, 310611, 349348, 360890, 378907, 391217, 392036, 406201. L'AIR LIQUIDE: 365011. GES. FÜR KOHLENTECHNIK: 394578, 399901, 406674. DEUTSCHE SOLVAY-WERKE: 335532. RHENANIA: 387942.

Nach einem ähnlichen Verfahren will CLAUDE aus Sylvin einen kalihaltigen Mischdünger herstellen.

Auch die lästigen, wesentlich aus $MgCl_2$ bestehenden Endlaugen der Kaliindustrie lassen sich auf Salmiak aufarbeiten. Die SALZDETFURTH A. G. (*D. R. P.* 409264) stellt trockene Massen durch Einleiten von NH_3 und CO_2 in der Kälte her; der Salmiak läßt sich heraussublimieren. Dagegen führt der DEUTSCHE KALIVEREIN, Berlin (*D. R. P.* 429722) die Reaktion in siedender Lösung aus.

Außer den bereits erwähnten wechselseitigen Umsetzungen verweisen wir auf *D. R. P.* 323038, wonach Ammoncarbonat mit Salzsäure zerlegt wird, was gegenüber der direkten Vereinigung von NH_3 mit HCl den Vorteil einer negativen Wärmetönung hat. Gewöhnlich geht man jedoch bei derartigen Umsetzungen vom Sulfat aus.

NAUMANN (*D. R. P.* 196260) löst 80 Tl. $(NH_4)_2SO_4$ in 100 Tl. Wasser bei 70° und verrührt mit einem Natriumchloridüberschuß von mindestens 15 auf 100 H_2O. Nach $^1/_2{}^h$ ist die Umsetzung vollendet. Man trennt die Lösung von den Na_2SO_4-Krystallen und läßt das Ammoniumchlorid in der Kälte krystallisieren. Die anfallenden Mutterlaugen gehen wieder in den Betrieb zurück. Die Krystallisation erfolgt in verbleiten Wannen, der Salmiak ist 99%ig und von schneeweißer Farbe nach dem Trocknen in einem BÜHLER-Trockner.

Nach dem Verfahren von FREETH und COCKSEDGE (*E. P.* 26263 [1909], *E. P.* 86 [1910], *F. P.* 414682, *D. R. P.* 226108) stellt man aus äquivalenten Mengen von $(NH_4)_2SO_4$ und $NaCl$ bei 130° eine Lösung mit so viel H_2O her, daß sie für NH_4Cl und Na_2SO_4 gesättigt ist. Die Mengenverhältnisse sind etwa folgende: 97 Tl. $(NH_4)_2SO_4$, 86 Tl. $NaCl$ und 100 Tl. H_2O. Die Umsetzung ist nach 1^h beendet, und das Na_2SO_4 scheidet sich ab. Man filtriert, fügt 6 Tl. H_2O oder Salmiaklösung zu und kühlt auf 30° ab, dann scheidet sich NH_4Cl aus. SCHMIDTBORN (*A. P.* 330155) empfiehlt, an Stelle von $NaCl$ KCl anzuwenden, was jedoch zu kostspielig sein dürfte. DUBOSC und HENZEY (l. c.) verwenden für den gleichen Zweck Chlorcalcium.

Die *BASF* (*D. R. P.* 290747) geht statt vom fertigen Salz von H_2SO_4 und NH_3 aus und benutzt die Vereinigungswärme zum Erhitzen der Kochsalzlösung. Na_2SO_4 scheidet sich ab, der Salmiak wird aus der Mutterlauge gewonnen. Zum Unterschied gegen frühere Vorschläge wird nach *D. R. P.* 408866 bei Überschuß von Ammonsulfat gearbeitet.

Die CONTINENTALE A. G. (*D. R. P.* 417409) läßt die festen Salze in Gegenwart von Oxydationsmitteln reagieren; das entstehende NH_4Cl sublimiert über. Weitere Patente: RHENANIA: *D. R. P.* 405922, 407341, 412413, 433351, 414795.

Der Salmiak wird durch Umkrystallisieren oder durch Sublimation gereinigt. Völlig eisenfrei erhält man ihn nur, wenn man die siedende Lösung mit ganz wenig Chlorgas oder Chlorkalk behandelt, das Eisen durch Ammoniak abscheidet, filtriert und nun unter sorgfältiger Vermeidung des Berührens mit Eisen zur Krystallisation eindampft.

Zur Sublimation erhitzt man nach KARL FRANKE, Bremen, den gedarrten Salmiak in Mengen von etwa 500 *kg* in einem flachen, eisernen Kessel, der mit feuerfesten Steinen ausgemauert und mit einem schwach gewölbten Deckel aus Gußeisen oder Blei versehen ist, durch unmittelbares Feuer. Man läßt erst die Luft und etwaige Feuchtigkeit durch ein kleines Loch im Deckel entweichen. Sobald jedoch Salmiakdämpfe auftreten, verschließt man das Loch mit einem Pfropfen und feuert vorsichtig weiter. Bei zu starkem Feuer verkohlen etwa vorhandene organische Verbindungen und verunreinigen das Erzeugnis, bei zu schwachem Feuer wird der Salmiak nicht durchsichtig. Nach 5 Tagen ist die Sublimation vollendet, man hebt den Deckel ab und entfernt von ihm die faserige, etwa 10 *cm* dicke Salmiakkruste. Die Stücke werden durch Beschneiden vom Schmutze befreit und kommen in Teilen von 5—10 *kg* in den Handel. In Frankreich pflegt man für die Sublimation Tongefäße zu verwenden, die nach jedem Arbeitsgang zerschlagen werden müssen (vgl. auch *Chem.-Ztg.* **51**, 490, 638, 759, 814 [1927]). Hingewiesen sei ferner auf das von F. ULLMANN und E. ALBERS-SCHÖNBERG aufgefundene Verfahren (J. MICHAEL & CO., *D. R. P.* 412696), wonach man vollständig durchsichtigen Salmiak erhält, wenn man krystallisierten Salmiak, unter Zusatz von wenig Wasser, hohen Drucken aussetzte.

Das Ammoniumchlorid ist ein farbloses Salz, das aus Wasser und verdünntem Alkohol in Oktaedern krystallisiert und in sublimiertem Zustand eine sehr zähe faserig-krystallinische Masse darstellt. *D* 1,52. Schon auf dem Wasserbad verflüchtigt sich das Salz in kleinen Mengen und verdampft bei stärkerem Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen. Der Dampf ist zum Teil in NH_3 und HCl dissoziiert. Löslichkeit in Wasser nach MULDER:

	100 *g* H_2O lösen NH_4Cl in *g*	100 *g* der gesättigten Lösung enthalten NH_4Cl in *g*		100 *g* H_2O lösen NH_4Cl in *g*	100 *g* der gesättigten Lösung enthalten NH_4Cl in *g*
Bei 0°	29,7	22,9	Bei 70°	60,2	37,6
„ 10°	33,3	25,0	„ 80°	65,6	39,6
„ 20°	37,2	27,1	„ 90°	71,3	41,6
„ 30°	41,4	29,3	„ 100°	77,3	43,6
„ 40°	45,8	31,4	„ 110°	83,8	45,6
„ 50°	50,4	33,5	„ 115,6° (*Kp*)	87,3	46,6
„ 60°	55,2	35,6			

Beim Auflösen von 1 *g-Mol.* NH_4Cl in 30—40 *g-Mol.* H_2O tritt nach THOMSEN (*Ztschr. physikal. Chem.* **13**, 401) eine Volumenvermehrung um 38 cm^3 ein.

Bei 25° löst absoluter Alkohol 0,677%, absoluter Methylalkohol 3,54%; die gesättigten Lösungen enthalten 0,673 bzw. 3,42 *Gew.-%* NH_4Cl; in flüssigem Ammoniak ist NH_4Cl leicht löslich. Die wässerige Lösung spaltet beim Kochen etwas NH_3 ab und wird sauer.

Der Salmiak wird in der Verzinkerei, Verzinnerei und beim Löten verwendet; ferner benutzt man ihn in der Kattundruckerei, Färberei und Farbenindustrie. Er dient zur Herstellung von Eisenkitt, in großen Mengen zum Füllen galvanischer Elemente und wird in der Medizin benutzt. Allmählich bürgert er sich auch als Düngemittel ein, besonders in geeigneten Mischungen mit andern Stoffen ähnlicher Wirkung.

Gehandelt werden unter anderem folgende Erzeugnisse:

Salmiak, krystallisiert. Es gibt verschiedene Sorten. Der weiße krystallisierte Salmiak muß von schneeweißer Farbe und kleinkrystallinischer Struktur sein, 98—100%.

Grauer Salmiak ist grobkrystallinischer als die vorerwähnte Sorte und meist durch geringe Mengen von PbS oder FeS verunreinigt, woher seine graue Farbe rührt. Er dient fast ausschließlich zum Verzinken des Eisens, indem er auf das geschmolzene Zinkbad aufgestreut wird.

Hundezähne sind eine Form des krystallisierten Salmiaks, die besonders in England beliebt ist. Läßt man den Salmiak unter Zusatz von Salzsäure krystallisieren und sorgt durch Anwenden verhältnismäßig dünner Lösungen in großen Bottichen und Einhängen von Bleistreifen für sehr langsame Krystallisation, so scheidet sich der Salmiak in großen, eigenartig geformten, hakenförmig gebogenen, den Hundezähnen ähnlichen Krystallen aus. Auch sie dienen ausschließlich für die Verzinkung, leisten aber nicht mehr als gewöhnlicher Salmiak. Vielleicht verdampfen sie etwas langsamer auf dem geschmolzenen Zinkbad als der gewöhnliche krystallisierte Salmiak, was die Vorliebe mancher Verbraucherkreise für dieses sehr teure Produkt erklären mag.

Salmiakschlacke ist ein Abfallprodukt der Verzinkereien. Sie enthält außer NH_4Cl und $ZnCl_2$ noch metallisches Zink. Größere Stücke davon lohnt es sich mechanisch abzutrennen. Im allgemeinen löst man nach Entfernung des Salmiaks (mit Wasser) in HCl und erhält durch Krystallisation sog. Lötsalz (Doppelsalz von $ZnCl_2$ und NH_4Cl). Verzichtet man auf die gesonderte Gewinnung des Salmiaks, so kann man alles auf Lötsalz verarbeiten.

5. ***Ammoniumchromat*** s. Chromverbindungen.

6. ***Ammoniumfluorid.*** Fluorammonium wird durch Einleiten von Flußsäure in Salmiakgeist erzeugt. Dampft man die Lösung bei 40° ein, so entsteht $NH_4F \cdot HF$. Nach W. MILLS (*D. R. P.* 94849) sublimiert man ein inniges, fein gepulvertes Gemisch aus $(NH_4)_2SO_4$ und CaF_2 langsam bei über 350°. Als Unterteil der Retorte verwendet man mit Gips verkleidetes Gußeisen, als Haube Blei, das gut gekühlt werden muß. Das gewonnene NH_4F enthält stets Spuren von $(NH_4)_2SO_4$.

Ammoniumfluorid krystallisiert in hexagonalen Blättchen und zerfließt an feuchter Luft. In Alkohol ist es wenig löslich. Das saure Salz $NH_4F \cdot HF$, rhombische Prismen, ist an der Luft haltbarer. NH_4F kommt in Flaschen aus Pb oder Guttapercha in den Handel. Es dient zur Glasätzung und wird in der Färberei für Beizzwecke sowie in der chemischen Industrie zum Aufschließen von Mineralien benutzt.

7. ***Ammoniumformiat*** s. Ameisensäure.

8. ***Ammoniumjodid*** s. Jodverbindungen.

9. ***Ammoniummolybdat*** s. Molybdänverbindungen.

10. ***Ammoniumnitrat.*** Das gebräuchlichste Verfahren zur Darstellung von Ammoniaksalpeter, NH_4NO_3, ist die Neutralisation von Salpetersäure mit Gaswasser oder Salmiakgeist. Nach ESCALES benutzt man in der Staatspulverfabrik zu Lille gelbe Salpetersäure von 36° oder 39–40° *Bé* und läßt zu dieser in Steinzeugbehältern von 200 *l* Inhalt Gaswasser von 22° *Bé* langsam zufließen. Nach dem Abkühlen fällt man etwaige H_2SO_4 mit $Ba(OH)_2$, engt die geklärte Lösung auf 35–36° *Be* ein, gibt noch 0,5% NH_3 zu und läßt unter Umrühren krystallisieren. Das Salz wird durch Schleudern bis auf 2% H_2O entwässert. GUTTMANN (ESCALES, Ammoniaksalpetersprengstoffe, Leipzig 1909, 24) empfiehlt, rückgekühlten NH_3-Dampf durch Tontöpfe (Turills) zu leiten, die mit HNO_3 der *D* 1,22 beschickt sind. Die Säure läuft von einem Gefäß ins andere über, dem NH_3-Dampf entgegen. Die gesättigte Lösung wird konzentriert und in bleiausgekleideten Holzgefäßen zur Krystallisation gebracht. F. A. BÜHLER (*Chemische Ind.* **1911**, 210) beschreibt die Ammoniaksalpeterfabrik in Notodden, in der HNO_3 aus Luftstickstoff und Salmiakgeist verwendet werden. Die Fabrikation deckt sich sinngemäß mit derjenigen von NH_4Cl. Eine Eigentümlichkeit ist die Trocknung des Salzes, die durch Verblaser mit heißer Luft ausgeführt wird.

Nach RUDELOFF (*D. R. P.* 166427 [1904]) gewinnt man NH_4NO_3 aus der beim Denitrieren entstehenden Salpetersäure, indem man diese, solange sie noch Dampfform hat, mit NH_3-Wasser mischt. Man spart dabei die Kondensation der HNO_3 und nutzt die Dampfwärme aus.

Hiernach kommen für die technische Gewinnung von Ammonnitrat aus freiem Ammoniak und freier Salpetersäure folgende prinzipiellen Methoden in Betracht: es werden zum neutralen Salz vereinigt:

1. Salpetersäure in Lösung mit Ammoniak in Lösung,
2. Salpetersäure in Lösung mit Ammoniak in Gasform,
3. Salpetersäure in Gasform mit Ammoniak in Lösung,
4. Salpetersäure in Gasform mit Ammoniak in Gasform.

Jede dieser 4 Möglichkeiten läßt sich zu einem technischen Verfahren ausbilden und ist auch mit mehr oder weniger Erfolg verwendet worden. Am meisten haben die beiden ersten Methoden Verwendung gefunden.

1. Herstellung von Ammonnitrat aus Salpetersäure in Lösung und Ammoniak in Lösung. Als Ausgangsmaterial kommt verdünnte Salpetersäure (Abfallsäure) und entweder *konz.* Gaswasser oder sog. Salmiakgeist in Frage. Im ersten Falle muß die Neutralisation besonders vorsichtig geschehen, weil die im Gaswasser enthaltenen Verunreinigungen sehr leicht Zersetzung und damit Verlust an Salpetersäure hervorrufen. Man verfährt am besten so, daß man von einem vorhandenen Reste der Nitratlösung ausgeht und nun abwechselnd oder kontinuierlich kleine Mengen von wässeriger Salpetersäure und wässerigem Ammoniak unter guter Kühlung hinzutreten läßt, wobei man Sorge trägt, daß der Neutralitätspunkt möglichst wenig verlassen wird. Die Salpetersäure wird in einer Anzahl von Tongefäßen gelagert, die miteinander und mit einer Zuflußleitung zu der Einstell-(Neutralisier)station verbunden sind. Die Ammoniaklösung befindet sich in einem eisernen Kessel. Säure- und Ammoniakstation sind am besten auf einer hohen Bühne aufgestellt, so daß die Flüssigkeiten natürliches Gefälle zu ihrer Verwendungsstelle haben. Das Zusammenbringen erfolgt in wassergekühlten Gefäßen aus Ton oder emailliertem Gußeisen derart, daß die Rohre unterhalb des Flüssigkeitsspiegels münden. Eine besondere Rühreinrichtung ist nicht notwendig. Man stellt die relativen Mengen so ein, daß die Lösung möglichst immer neutral bleibt. Schließlich erfolgt unter Umrühren von Hand die Schlußeinstellung, wobei man eine ganz schwach alkalische Reaktion der Lösung erzielen soll. Darauf wird die Hauptmenge der Salzlösung abgezogen. Sie gelangt entweder in ein Klärgefäß, aus welchem die Eindampfvorrichtung nach Bedarf gespeist wird, oder durch eine Filterpresse hindurch nach der Verdampferstation.

2. Hat man das Ammoniak in Gasform, die Salpetersäure in wässeriger Lösung, wie z. B. beim OSTWALD-Prozeß (s. Salpetersäure), so verfährt man zweckmäßig in folgender Weise: Aus dem Vorratsgasometer saugt ein kleiner Kompressor das trockene Ammoniakgas an und komprimiert es auf einen konstanten Druck von etwa 0,5—1 *Atm.*; der Überschuß fließt durch ein regelbares Umlaufventil immer wieder in die Saugleitung zurück. Das Einstellgefäß ist ganz ähnlich wie bei der 1. Methode gebaut und enthält wieder eine größere Menge neutrale Salzlösung, der laufend eine passende Menge Salpetersäure zugeführt wird. Gleichzeitig tritt das komprimierte Ammoniakgas, durch ein Ventil regelbar und durch einen am Fuße des Eintrittsrohres angebrachten gezahnten Trichter gut verteilt, in die Flüssigkeit ein und wird hier sofort ohne Rest verschluckt. Hierbei muß in ganz besonderem Maße für gute Kühlung Sorge getragen werden, da außer der Neutralisationswärme auch die Lösungswärme des Ammoniaks abgeführt werden muß.

3. Die 3. Methode wird überall dort angewendet, wo Salpetersäuredämpfe absorbiert werden sollen. Man leitet die Gase durch Tongefäße mit breiten Böden oder durch Steinzeugtürme mit Füllung und führt eine Ammoniaklösung, die immer in der Nähe des Neutralitätspunktes gehalten wird, ihnen in guter gegenseitiger Verteilung entgegen (BIRKELAND, *Norw. P.* 17287 [1906]).

4. Die 4. Bildungsmethode für Ammonnitrat aus Salpetersäure und Ammoniak, beides in Gasform, hat ihre besonderen Schwierigkeiten insofern, als sie die Kühlung und Abscheidung von festen Partikelchen in einer Gasphase einbegreift. Sie hat daher technisch ihre volle Auswertung noch nicht gefunden, obgleich die Vorteile (Wegfall der Eindampfvorrichtung) nicht gering sind. Nur gelegentlich, z. B. bei fehlerhaft geleitetem Betriebe des OSTWALD-Prozesses, hat sie sich eingestellt, wenn nämlich infolge von Undichtigkeiten freies Ammoniakgas mit Salpetersäuredämpfen zusammentraf. Die dabei entstehenden sehr reinen und weißen Salzmassen führen nicht selten zu Verstopfungen der betreffenden Apparatenteile.

Bei allen 4 Möglichkeiten ist die durch die Reaktion entwickelte Wärmemenge sehr groß, weshalb verschiedene Vorsichtsmaßregeln am Platz sind. Um beim Arbeiten mit Lösungen mit der Verdünnung nicht zu weit gehen zu müssen, hält man sich im 1. Fall möglichst nahe dem Neutralitätspunkt. Im 2. Fall wurde vorgeschlagen (*D. R. P.* 299 602), die Salpetersäure mit *konz.* Ammonnitratlösung zu verdünnen und dann das Ammoniakgas einzuleiten; die Reaktionswärme entfernt man dadurch, daß man einen Teil der Nitratlösung im ständigen Kreislauf kühlt. Statt also allmählich auf eine *konz.* Lösung hinzuarbeiten, wendet man von vornherein Ammonnitratlösungen an und vermeidet das nachträgliche Verdampfen großer Wassermengen.

Durch einen schon bei der Herstellung von Salmiak angegebenen Kunstgriff läßt sich die Wärmetönung in eine negative umwandeln, wenn man nämlich das NH_3 als Carbonat oder Carbamat einführt (*D. R. P.* 358 123).

In den drei ersten Fällen wird das Ammonnitrat zunächst nur in Form einer mehr oder weniger *konz.* Lösung erhalten. Um das feste Salz in reiner Form daraus auszuscheiden, muß man die Lösung nach Klärung oder Filtration noch eindampfen. Das Klären erfolgt in großen Bottichen, die eine oder mehrere Tagesleistungen aufnehmen und abwechselnd gefüllt und entleert werden, so daß die Lösung mehrere Tage zum Absitzen Zeit hat. Der Schlamm wird gelegentlich durch eine Filterpresse gegeben, oder aber man schickt die ganze Menge Lösung durch Filterpressen.

Die Gewinnung des festen Salzes aus der gereinigten Lösung kann nun auf mehrerlei Art geschehen:

1. Man dampft die Lösung zunächst so weit ein, bis eine Probe beim Anblasen der Oberfläche eine Salzhaut entstehen läßt. Diese *konz.* Lösung gibt man in Krystallisierbottiche und läßt erkalten, wobei sich das Salz durch die ganze Flüssigkeit hindurch in wohlausgebildeten, langen Krystallnadeln ausscheidet. Nach Beendigung des Kühlprozesses wird das Salzgut mittels gelochter Löffel ausgeschöpft und in einer Zentrifuge von der anhängenden Mutterlauge befreit. Die Mutterlauge wird zum Ansetzen der neuen Salzlösung verwendet. Die Vorteile dieses Verfahrens sind im wesentlichen: billige Beschaffung der Einrichtung, Erzielung eines sehr reinen Produktes auch bei Verwendung von recht unreinem Ausgangsmaterial, Erzielung von größeren Krystallen, die sich leicht trocknen lassen, Einfachheit der Apparatur (für ungeübte Hände); Nachteile: Leistungsfähigkeit begrenzt, viel Handarbeit.

2. Man bringt die gereinigte Salzlösung in emaillierte Gußeisenpfannen mit Rührwerk, welche mit einer Luftpumpe in Verbindung stehen und mittels gespannten Dampfes geheizt werden. Das Rührwerk unterstützt zunächst die rasche Verdampfung des Lösungswassers. Später nach Ausscheidung des ersten Salzes hat es den Zweck, das Zusammenballen zu verhindern und ein gleichmäßig fein gekörntes Produkt erzielen zu lassen. Die Verdampfung wird bis zum letzten Rest Wasser fortgesetzt, und man erhält also die ganze Menge Lösung als festes Salz. Dies ist bei reiner, frisch filtrierter Salzlösung ganz unbedenklich: man erhält ein völlig klarlösliches Nitrat von äußerstem technischen Reinheitsgrad (für Sprengstoffe), vorausgesetzt

nur, daß man hinreichend schnell arbeitet und vor allem für ein gutes und gleichmäßiges Vakuum sorgt. Nach Beendigung des Verdampfprozesses öffnet man die Pfanne und entleert sie, entweder durch Kippen des ganzen Gefäßes, wobei das Salz durch eine Austragsöffnung in eine darunter gestellte Transportrinne fällt, oder aber bei feststehendem Eindampfgefäß durch Ausrühren durch die Austragöffnung.

3. Im Gegensatze zu diesen erprobten diskontinuierlichen Eindampfmethoden benutzt man neuerdings kontinuierliche Salzgewinnung. Die in der Einstellstation hergestellte Nitratlösung wird in einem Vakuumeindampfapparat beliebiger Konstruktion auf eine höhere Konzentration gebracht und gelangt dann in einen zweiten Vakuumapparat, in welchem sich das feste Salz auf geheizten Trommeln in dünner Kruste abscheidet. An die langsam sich drehende Trommel legen sich Messer an und entfernen das Salz, welches alsdann durch einen kontinuierlichen Austragapparat ins Freie geschafft wird. Die Vorteile dieses Verfahrens sind: beliebige Leistungsfähigkeit, Verringerung der Handarbeit; Nachteile: hoher Anschaffungspreis, kompliziertere maschinelle Apparatur. Daß man auch hiermit ein vorzügliches Produkt erzielen kann, trotzdem das Salz mit vielem ungeschützten Eisen in Berührung kommt, hat die Praxis bewiesen.

Das auf irgend eine der angegebenen Herstellungsweisen erhaltene Ammonnitrat erfährt vor dem Verpacken noch eine Nachtrocknung, am besten im Muldentrockner, und gelangt dann sofort zur Verpackung in feuchtigkeitsdichte Versandgefäße.

Eine Anzahl von Vorschlägen läuft darauf hinaus, NH_4NO_3 durch Umsetzung von Natriumnitrat mit Ammoniumsalzen herzustellen, u. zw. bedient man sich mit Vorliebe des $(NH_4)_2SO_4$. Karl Roth (*D. R. P.* 149 026 [1903]) hat gefunden, daß die Umsetzung nicht glatt verläuft, sondern daß sich Doppelsalze bilden, die 20% des $NaNO_3$ und die entsprechende Menge $(NH_4)_2SO_4$ beanspruchen. Er wendet daher einen Überschuß von $NaNO_3$ an und erzielt bei dem Verhältnis 1 *Mol.* $(NH_4)_2SO_4$ zu 4 *Mol.* $NaNO_3$ eine Umsetzung des ersteren von 98%. Das Verfahren wird entweder durch Lösung der Salze in H_2O unter Erhitzen oder durch vorsichtiges Zusammenschmelzen ausgeführt. E. Naumann (*D. R. P.* 166 746 [1903]) trennt die heiße, wässerige Lösung der Salze zunächst vom Na_2SO_4, kühlt dann so weit ab, daß sich im wesentlichen $Na(NH_4)SO_4$ abscheidet, und kühlt darauf die von dem Salze abgezogene Lösung gegebenenfalls nach vorgängigem Eindampfen schnell ab zwecks Ausscheidung von nahezu reinem NH_4NO_3.

Nach dem *D. R. P.* 259 995 [1911] desselben Erfinders wird das bei der fraktionierten Krystallisation und aus den Mutterlaugen durch tieferes Abkühlen erhaltene Gemenge von NH_4NO_3 und $(NH_4)NaSO_4$ mit Betriebsmutterlaugen, die arm an NH_4NO_3 sind, bei einer solchen Temperatur verrührt, daß man eine mit NH_4NO_3 gesättigte Lösung von 25—40° erhält. Diese trennt man von dem zurückbleibenden Doppelsalz von $(NH_4)_2SO_4$ und NH_4NO_3 und kühlt sie ohne weiteres oder nach H_2O-Zusatz auf gewöhnliche Temperatur ab. Will man das letztgenannte Doppelsalz ebenfalls mit umsetzen, so muß man die Bestandteile des Gemisches erst bei 75° aufeinander wirken lassen und vom abgeschiedenen $(NH_4)_2SO_4$ trennen. Eine bei 18° mit NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$ und $NaNO_3$ gesättigte Lösung enthält auf 100 Tl. H_2O 150 Tl. NH_4NO_3, 23 Tl. $(NH_4)_2SO_4$ und 82 Tl. $NaNO_3$. Sie scheidet beim Abkühlen nur NH_4NO_3 aus. Mutterlaugen, die auf 100 Tl. H_2O nicht mehr als 75 Tl. $NaNO_3$ enthalten, scheiden auch beim Abkühlen auf 0° kein $NaNO_3$, sondern nur Gemische von HH_4NO_3 und $(NH_4)_2SO_4$ ab.

Nach R. Wedekind & Co. (*D. R. P.* 184 144 [1905]) wird die Umsetzung wie bei Roth mit einem Überschuß von $NaNO_3$ vorgenommen. Darauf dampft man die Lösung so weit ein, daß sie bei 50° oder mehr mit $NaNO_3$ gesättigt ist. Nun kühlt man sie bis nahe zum Beginn der NH_4NO_3-Abscheidung, trennt von den

ausgeschiedenen *Na*-Salzen und verdünnt mit so viel H_2O, daß bei weiterer Abkühlung auf Zimmertemperatur alle noch vorhandenen *Na*-Salze gelöst bleiben und sich nur reines NH_4NO_3 abscheidet.

ROTH (*D. R. P.* 48705) und FAIRLEY (*E. P.* 1667 [1896]) wollen das durch Umsetzung gewonnene Salzgemisch durch Ausziehen mit Alkohol trennen. CRAIG (*D. R. P.* 92172) benutzt für den gleichen Zweck flüssiges NH_3, in dem sich nur NH_4NO_3 löst.

Ein Gemisch von NH_4NO_3 und $NaNO_3$ stellt J. V. SKOGLUND (*D. R. P.* 127 187 [1901]) her, indem er nach Beseitigung der Hauptmenge des durch die doppelte Umsetzung entstandenen Na_2SO_4 die noch in Lösung vorhandene H_2SO_4 als schwer lösliches Salz niederschlägt und die Mutterlauge zur Krystallisation eindampft.

R. LENNOX (*D. R. P.* 96689) empfiehlt, ein geeignetes Gemisch von $NaNO_3$ und $(NH_4)_2SO_4$ im Vakuum zu destillieren.

CAMPION und TENISON-WOODS (*E. P.* 15726 [1890]) wenden statt $(NH_4)_2SO_4$ NH_4Cl an, FRETH und COCKSEDGE (*D. R. P.* 349 266) NH_4HCO_3; DYES (*E. P.* 15391 [1908]), NYDEGGER und WEDEKIND (*E. P.* 20907 [1909]) und HENRY (*E. P.* 19141 [1910]) benutzen $Ca(NO_3)_2$, GALLOWAY (*E. P.* 10137 [1899]) $Sr(NO_3)_2$ an Stelle von $NaNO_3$.

Um das NH_3 unmittelbar aus Destillationsgasen als Nitrat zu gewinnen, wäscht WALTER FELD (*D. R. P.* 177 172 [1905]) die NH_3- und CO_2-haltigen Gase mit Lösungen von Alkali- oder Erdalkalinitraten und behandelt die gesättigten Lösungen nachher nochmals mit CO_2 allein. Nach *D. R. P.* 178 620 [1905] reinigt man die Gase vor dem Waschen mit der Nitratlösung erst von H_2S. Man absorbiert z. B. NH_3 und CO_2 in Erdalkali- oder *Mg*-Salzlaugen und treibt sie, nunmehr frei von H_2S, aus diesem durch Erhitzen wieder aus, um sie dann mit den Nitratlösungen zu waschen. Ähnlich ist das *F. P.* 417 505 [1910] vom Steinkohlenbergwerk Lothringen und F. UHDE.

Das Ammoniumnitrat ist ein farbloses, gewöhnlich rhombisch krystallisierendes Salz von *D* 1,64—1,79, schmilzt bei 166° und zerfällt bei 185° in H_2O und N_2O (Lachgas). Das Salz ist an der Luft zerfließlich und löst sich in H_2O unter erheblicher Wärmeaufnahme. Beim Lösen von 6 Tl. Salz in 10 Tl. H_2O sinkt die Temperatur um etwa 27°.

Die Löslichkeit in Wasser ergibt sich aus folgender Tabelle:

100 *g* H_2O lösen bei

	0°	12°	25°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
Mulder	118	153	214	242	297	365	440	525	580	740	871 *g* Salz.
Schwarz						344	421	499			

100 *g* der gesättigten Lösung enthalten bei

	0°	12°	25°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
Mulder	54,2	60,5	68,2	70,8	74,8	78,5	81,5	84,0	85,3	88,1	89,7 *g* Salz.
Schwarz						77,5	80,8	83,3			

Das Ammoniumnitrat wird vorwiegend zur Herstellung von Sicherheitssprengstoffen (s. Explosivstoffe) und für Mischdünger (Leunasalpeter, Ammonsulfatsalpeter $2\,NH_4NO_3 + (NH_4)_2SO_4$, Kaliammonsalpeter) und daneben noch zur Erzeugung von N_2O verwendet. Für die Gewinnung der Mischdünger werden Lösungen von Ammonnitrat mit festem Ammonsulfat innig gemischt und die breiartige Masse mittels Düsen in das Lagersilo gespritzt.

11. Ammoniumperchlorat s. Chlorate.

12. Ammoniumpersulfat s. Persulfate.

13. Ammoniumphosphat $(NH_4)_2HPO_4$. Zur Gewinnung desselben wird nach LAGRANGE (LUNGE-KÖHLER II, 450) Phosphorit mit H_2SO_4 aufgeschlossen und das Gut mit heißem Wasser systematisch ausgelaugt. Hat man die Lösung auf 25° *Bé*

gebracht, so fällt man die freie Schwefelsäure mit Bariumcarbonat, filtriert und fällt den Kalk als basisches Phosphat durch Neutralisation mit Ammoniak in geringem Überschuß. Der Niederschlag geht wieder zum Aufschließen zurück. Die filtrierte, 20° *Bé* zeigende Lösung von $(NH_4)H_2PO_4$ wird mit Salmiakgeist von *D* 0,921 in geschlossenen, kleinen Gefäßen derart gemischt, daß auf 1 Äq. $(NH_4)H_2PO_4$ $1^1/_2$ Äq. NH_3 kommen. Das Gemisch erhitzt sich und gesteht nach dem Abkühlen zu einem Krystallteig, der hydraulisch ausgepreßt wird.

Durch Einleiten von Ammoniak in Phosphorsäurelösung entstehen ebenfalls Ammoniumphosphate. Um haltbares und trockenes Salz, das allerdings $(NH_4)_2SO_4$ enthält, darzustellen, empfehlen CARO und SCHEELE (*D. R. P.* 220 020 [1908]), in die Lösung der rohen, noch schwefelsäurehaltigen Phosphorsäure erheblich mehr Ammoniak einzuleiten, als zur Bildung des primären Phosphats neben Sulfat nötig ist, und die Lösung dann einzudunsten. Man erhält dann ein trockenes, streubares und haltbares Salz, das etwa 65% H_3PO_4 und NH_3 enthält und in dem die H_3PO_4 fast völlig in wasserlöslicher Form vorhanden ist.

BOLTON und WANKLYN (*D. R. P.* 16788) haben vorgeschlagen, das NH_3 aus dem Steinkohlengase durch festes Calciumsuperphosphat als Phosphat zu absorbieren und die gesättigte Masse unmittelbar als Phosphor- und Stickstoffdünger zu verwerten. Das Verfahren ist eine Zeitlang auf mehreren deutschen Gaswerken praktisch durchgeführt worden, hat sich jedoch nicht bewährt, da bei der Ammoniakabsorption der Gehalt an löslicher Phosphorsäure zurückging und die Masse $(NH_4)CNS$, ein Pflanzengift, enthielt (s. dazu BUNTE, *Journ. f. Gasbel.* **1882**, 281, 628; BAUMERT, ebenda **1882**, 391; RIES, ebenda **1887**, 1061; **1899**, 276).

Im Handel kommt nur das 2basische Salz $(NH_4)_2HPO_4$ vor; es krystallisiert monoklin und verwittert an der Luft unter Abgabe von Ammoniak. *D* 1,619. In der Hitze schmilzt es, wird dann trocken und geht beim Glühen unter langsamer, unvollständiger NH_3-Abgabe zu 62% in Metaphosphorsäure über. Es löst sich in 4 Tl. kaltem Wasser und ist in Alkohol unlöslich.

Das reine $(NH_4)_2HPO_4$ wird zur Zuckerreinigung nach LAGRANGE verwendet; es dient ferner als Flammschutzmittel, zum Löten; das rohe ammoniumsulfathaltige Salz ist als Düngemittel vorgeschlagen worden. In neuer Zeit bringt die *I. G.* ammoniumphosphathaltige Mischdünger unter der Bezeichnung Nitrophoska IG I und II in den Handel.

14. Ammoniumrhodanid s. Rhodanverbindungen.

15. Ammoniumsulfat. *a)* Ammoniumsulfat aus Gaswasser.

Die einfachste Art der Sulfaterzeugung ist das Sättigen des Gaswassers mit Schwefelsäure und das Eindampfen der Salzlösung zur Krystallisation. Sie ist bereits auf S. 354 beschrieben worden. Da das Gaswasser selten mehr als 2—$2^1/_2$% NH_3 enthält, muß man bei diesem Verfahren außerordentlich viel Wasser verdampfen und erhält oft teeriges Salz. Daher ist das Verfahren sehr unwirtschaftlich und wird nur auf den kleinsten Gaswerken ausgeübt. In allen anderen Fällen treibt man das Gaswasser in Kolonnenapparaten ab und leitet den Dampf ohne jede weitere Behandlung in Schwefelsäure ein. Es entsteht Ammoniumsulfat, und für je 1 *kg* desselben werden gleichzeitig etwa 220 *W. E.* frei; infolgedessen

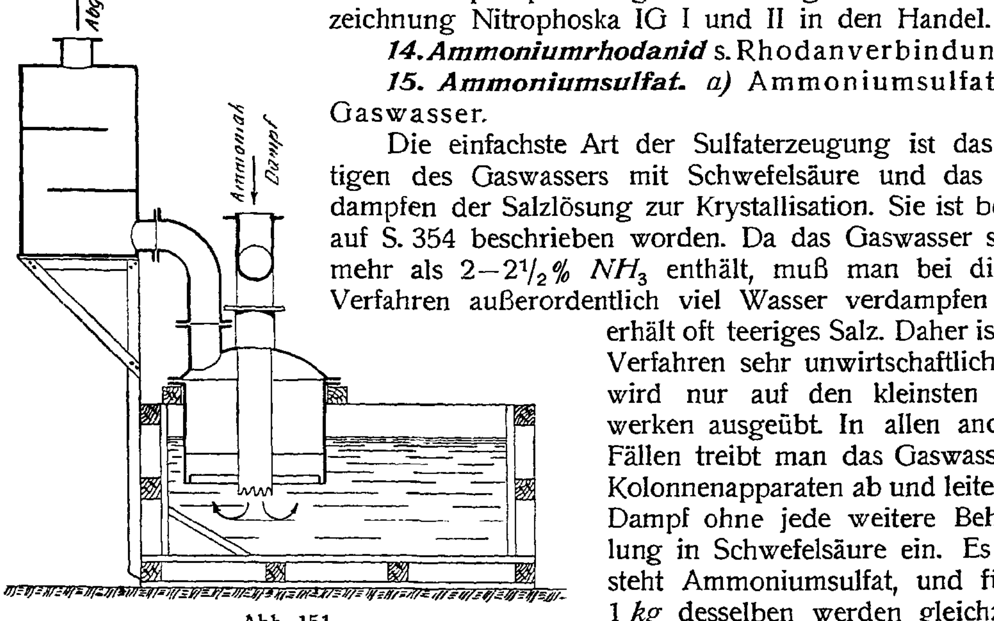


Abb. 151.
Sättiger für die Herstellung von Ammoniumsulfat.

erhitzt sich das Bad ganz bedeutend, u. zw. bis über den *Kp* des Wassers, so daß eine Verdichtung von Wasserdampf nicht eintreten kann. Der mitgeführte Dampf nebst H_2S, CO_2 und *HCN* tritt als Abgas aus dem Bade aus.

Als Absorptionsgefäße benutzt man starke Holzkästen von 1,1—2,2 *m* Länge, 0,8—2,0 *m* Breite und 0,70—0,75 *m* Tiefe, läßt den Boden nach hinten etwas ansteigen und schlägt den Kasten bis über die Kanten mit 10 *mm* starkem Walzblei aus, das in der Wasserstoffflamme gut verlötet wird. In den Kasten wird, wie Abb. 151 zeigt, eine Bleiglocke eingehängt, durch deren Mitte das unten offene und ausgezackte Bleirohr für den ammoniakhaltigen Dampf bis tief in die Säure eingeführt ist. Die Abgase ziehen durch ein in die Glockendecke eingelötetes Bleirohr in einen Bleitopf, den Säureabscheider, der mit Prallflächen versehen ist und die mitgerissene Säure zurückhält, und werden aus diesem abgeführt. Da die Abgase stets noch Ammoniak enthalten, u. zw. umsomehr, je weiter die Sättigung der Säure fortschreitet, so ist es vorteilhaft, sie nochmals mit Säure zu waschen. FRANKE bildet daher bei seinem Sättiger (Abb. 152) den Säureabscheider als Wascher aus, indem er die Abgase auch in ihn durch ein gezacktes Tauchrohr eintreten läßt. Der Säurestand wird dabei durch einen Überlauf geregelt. Die *Bamag* baute einen von ZIMPELL (*Journ. f. Gasbel.* **1905**, 683 und *D. R. P.* 170807) konstruierten Sättiger (Abb. 153), in dessen Glocke eine zweite Glocke *e* zum Nachwaschen der Gase eingebaut ist. Die Säure wird in den Zwischenraum *r* zwischen Glocke *G* und Innenglocke *b* eingeführt und steht darin so hoch, daß die gezackte Glocke in sie eintaucht. Die in *G* gesammelten Gase werden durch diese Säure nochmal gewaschen und ziehen dann erst durch *d* zum Säureabscheider. Die Säure fließt aus der Innenglocke durch *f* in den Sättiger über (s. dazu auch ROSENKRANZ, *Journ. f. Gasbel.* **1904**, 459).

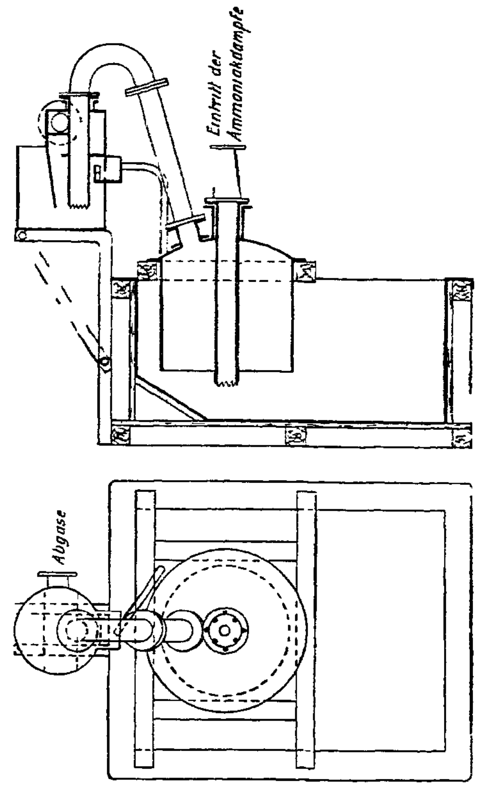


Abb. 152. Ammoniumsulfatsättiger nach FRANKE.

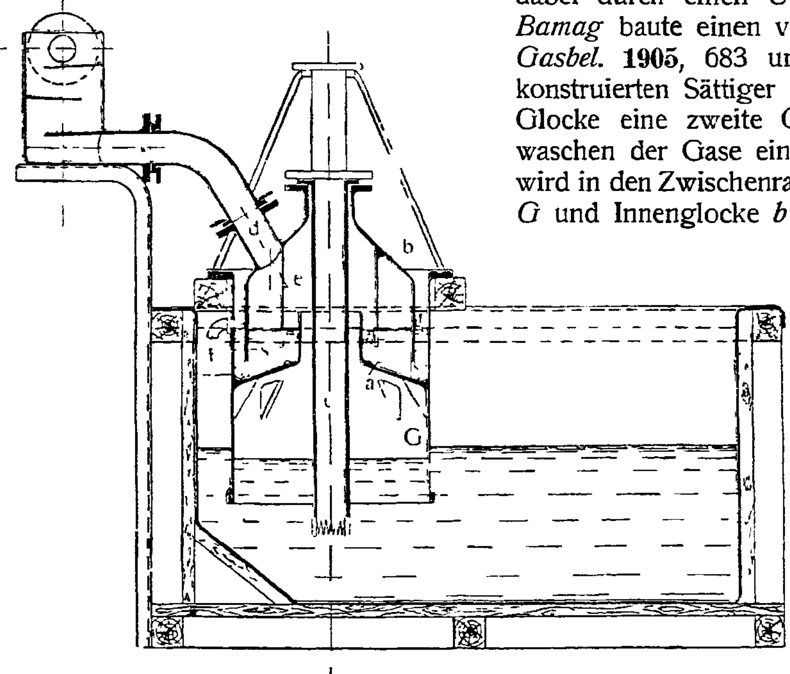


Abb. 153. Ammonsulfatsättiger der *Bamag*.

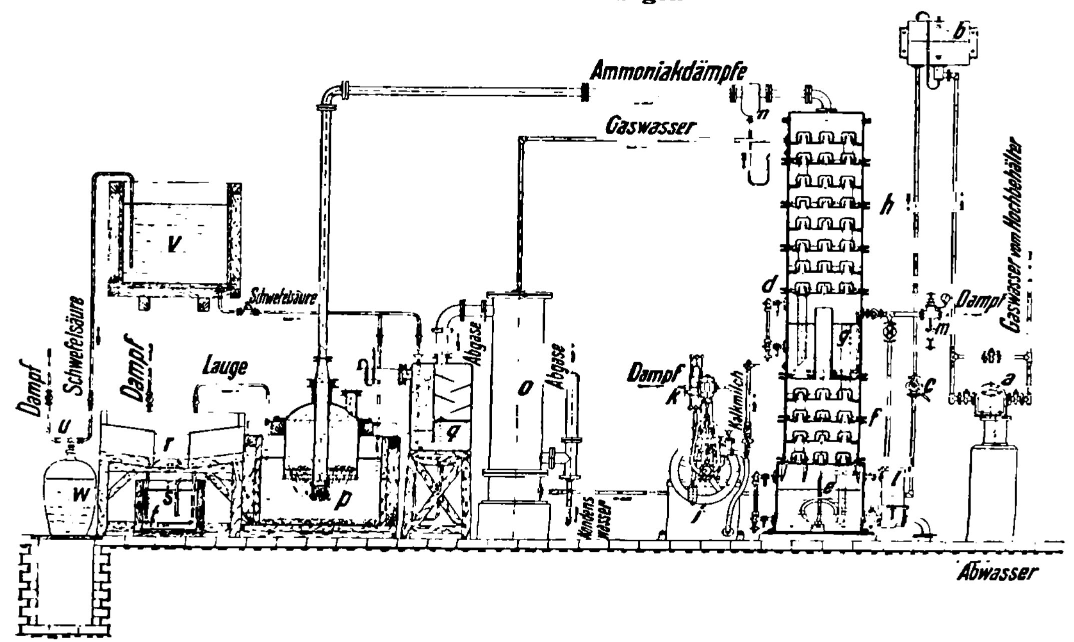


Abb. 154. Anlage zur Herstellung von Ammonsulfat von J. PINTSCH A. G., Berlin.

Eine Anlage von JULIUS PINTSCH A. G. zur Erzeugung von Ammoniumsulfat ist in Abb. 154 schematisch dargestellt. Das Gaswasser fließt vom Hochbehälter durch den Wassermesser *a*, das Schwimmkugelventil *b* und den Skalahahn *c* zum Vorwärmer *o* und wird in diesem durch die heißen Abgase des Sättigers vorgewärmt. Dann durchläuft es den Abscheider *h g f* und fließt aus *e* durch das Schwimmerventil *l* als Abwasser fort. Der aus dem Abscheider entweichende Ammoniakdampf wird durch eine gußeiserne Leitung zum Sättiger *p* geführt, tritt durch das Tauchrohr in die Säure ein und gibt an diese sein NH_3 ab. Die nicht absorbierten Gase und Dämpfe ziehen in den Scheidetopf *q*, werden hier mit etwas Schwefelsäure gewaschen und steigen, den schrägen Prallplatten folgend, im Zickzack hoch, etwa mitgerissene Säuretröpfchen abscheidend. Im Vorwärmer wärmen sie das rohe Gaswasser an und werden schließlich durch eine gußeiserne Leitung abgeführt. Die H_2SO_4 schafft man durch ein Dampfstrahlgebläse *u* aus dem Glasballon *W* in den verbleiten Holzkasten *V* und läßt sie von hier durch eine mit Tonhähnen versehene Bleileitung in den Kasten *p* und den Säureabscheider *q* fließen. Sobald die Säure mit NH_3 gesättigt ist, schöpft man das Salz mit kupfernen Sieblöffeln aus und bringt es auf die ausgebleite Abtropfbühne *r*. Die Mutterlauge fließt in den Sammelkasten *s* und wird aus diesem durch Dampfstrahlgebläse wieder in den Sättiger *p* gebracht. Das Salz wird in den Zentrifugen geschleudert und in einem heizbaren Lagerraum aufgestapelt. Man bringt es lose oder in Säcke gepackt zum Versand.

Zum Betrieb der Sättiger dient rohe Schwefelsäure von 60° *Bé*, *D* 1,71 und 78% H_2SO_4-Gehalt. Sie wird mit Mutterlauge der Abtropfbühne auf 40—45° *Bé* verdünnt. Gewöhnlich sind 2 Sättiger im Betrieb, von denen der eine mit Ammoniakdampf gespeist wird, während man den andern entleert. Beim Sättigen entsteht auf der Säure ein schwarzer Schaum aus verkohlten, organischen Stoffen, der jedoch allmählich wieder verschwindet. Arsenhaltige Säure liefert einen grünlichen, dicken Schaum von As_2S_3, der abgeschöpft werden muß, da man sonst grünes Salz erhalten würde. Arbeitet die Kolonne mit Dampfüberschuß, so geht das Bad zu kalt; es verdichtet sich dann leicht etwas Cyanammonium in der Ammoniakleitung und bildet mit ihrem Eisen Ferrocyanverbindungen, die das Salz blau färben (BAYLAY,

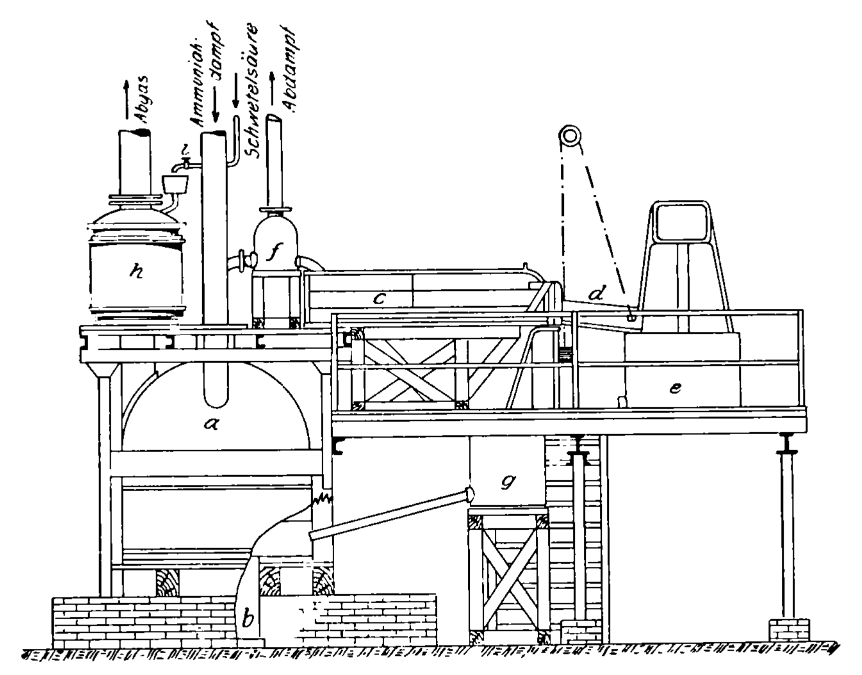


Abb. 155. Anlage zur Herstellung von Ammonsulfat von H. KOPPERS, Essen.

Journ. Gaslight, **1907**, 522; *Journ. f. Gasbel.* **1907**, 794, Über den Betrieb von Sulfatanlagen; s. ferner: FISCHER, Chem. Eng. Works Chem. **1912**, 50 und *Journ. f. Gasbel.* **1912**, 895; LISHMANN, *Journ. f. Gasbel.* **1912**, 967; KAUSCH, Die Vorrichtungen zur Herstellung von Ammoniumsulfat, Weimar 1910. *D. R. P.* auf Sättigungskasten: 134 976, 140 350, 161 718, 165 308, 189 473, 193 218, 203 309, 222 407, 228 546, 230 825, 233 518, 335 305, 420 909).

Während man beim vorstehend beschriebenen Verfahren stets mit 2 Kästen arbeitet, die abwechselnd beschickt und entleert werden, ist in den letzten Jahren mit großem Erfolg ein ununterbrochener Betrieb eingeführt worden, bei dem das Salz nicht mehr von Hand mit Sieblöffeln, sondern mechanisch und ununterbrochen aus dem Sättigungskasten herausgeschafft wird. Der Kasten ist in dem Falle völlig geschlossen und wird dauernd mit frischer Säure und mit Mutterlauge von der Salzschleuder beschickt. Am verbreitetsten ist das System von HEINRICH KOPPERS, Essen, das in Abb. 155 dargestellt ist.

Als Sättiger dient ein zylindrisches Bleigefäß *a* mit trichterförmigem Boden *b*, das durch eine Haube dicht verschlossen ist. Zwei Tauchrohre für den Ammoniakdampf münden, einander gegenüberliegend, in das Gefäß ein und gehen am untern Ende des zylindrischen Teiles *a* je in ein halbkreisförmiges, gelochtes Rohr über, das wagrecht liegt und an beiden Enden geschlossen ist. Durch die Mitte der Haube führt bis zum Boden ein in der Abbildung nicht sichtbares Bleirohr, in das eine Dampf- oder Luftstrahlpumpe eingebaut ist. Ein weiter Rohrstutzen mit dem Scheidetopf *h* dient zum Anschluß der Abgasleitung und zum Einführen der Schwefelsäure. Das ganze Bleigefäß ist der größeren Standfestigkeit wegen mit kräftigen Holzstäben umgeben. Der NH_3-Dampf tritt in die beiden Tauchrohre ein und wird, von den Löchern der halbkreisförmigen „Hörner“ fein verteilt, in die Säure eingeführt. Das Salz sammelt sich im Unterteil *b* des Hauptgefäßes, wird von der Dampfpumpe zum Abscheiden des Dampfes in das Gefäß *f* geschafft und fließt von hier in den Kühlkasten *c*. Durch eine offene Rinne *d* läuft es zur Salzschleuder *e* und wird von der Mutterlauge getrennt. Letztere sammelt sich im Topfe *g* und fließt unmittelbar in den Sättiger zurück. Die Lösung in *a* soll dauernd ein *spez. Gew.* von 32° *Bé* haben, was einem Säuregehalt von 5—7% entspricht. Man erhält dann grobkrystallinisches Salz, das sich leicht ausschleudern und trocken halten läßt. Infolge der gleichbleibenden Temperatur und des niedrigen Säuregehaltes der Lösung werden die Bleiteile der Apparatur weit mehr geschont als beim unterbrochenen Betrieb.

Das Ammoniumsulfat neigt wie alle Ammoniumsalze zum Hochkriechen an den Wänden und überzieht die Hauben innen oft mit Salzkrusten. KOPPERS bringt daher nach *D. R. P.* 210 902 Brausen im Innern des Sättigers an, die die Wände dauernd

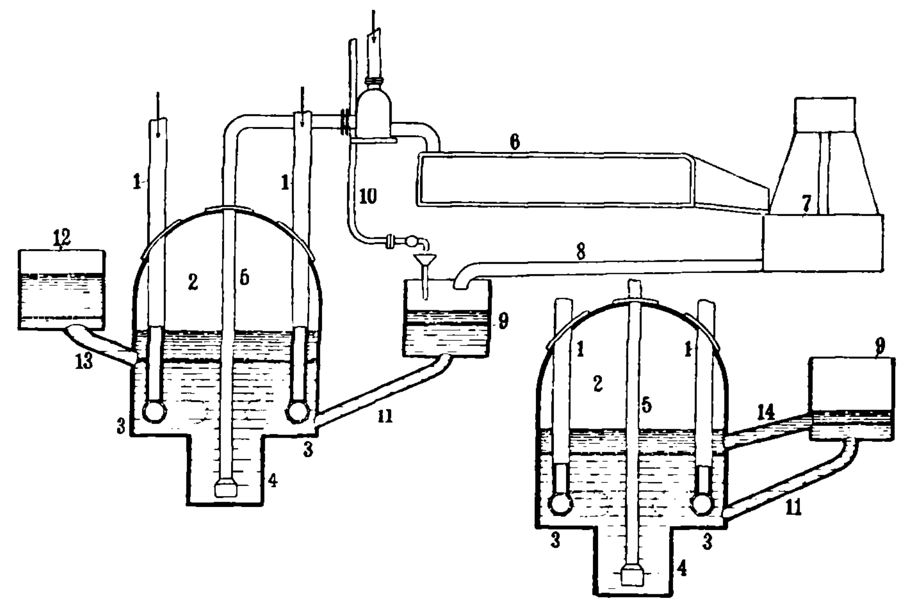


Abb. 156. Ammoniumsulfatsättiger nach DREHSCHMIDT.

mit Salzlösung benetzen, oder er kühlt die Haube, so daß sich Dampf daran verdichtet und beim Herabfließen die Krustenbildung verhindert.

Unreine, besonders arsenhaltige Säuren lassen sich in geschlossenem Sättiger ohne weiteres nicht verarbeiten, da man den Schaum nicht entfernen kann. DREHSCHMIDT versieht nach *D. R. P.* 234 094 in diesem Falle den Sättiger mit einem Nebengefäß, das als Schaumsammler dient.

Abb. 156 zeigt diese Anordnung. *1—1* sind die NH_3-Dampfrohre mit den Verteilern *3*, *2* ist der Sättiger, *4* der Salzsammler, *5* die Dampfstrahlpumpe, *6* die Kühlrinne und *7* die Salzschleuder. Die Mutterlauge fließt durch Rohr *8* in das Gefäß *9*, mischt sich mit der von *10* kommenden Säure und tritt durch *11* unten in den Sättiger ein. Auf der anderen Seite des letzteren befindet sich das Gefäß *12*, das durch die Leitung *13* mit dem Sättiger, u. zw. dicht unter dem Spiegel, verbunden ist. In diesem Gefäß *12* sammelt sich dann der Schaum. Verbindet man das Gefäß *9* durch eine Leitung *14* dicht unter dem Flüssigkeitsspiegel mit dem Sättiger, so dient es ebenfalls als Schaumsammler, und man braucht dann kein besonderes Gefäß für diesen Zweck.

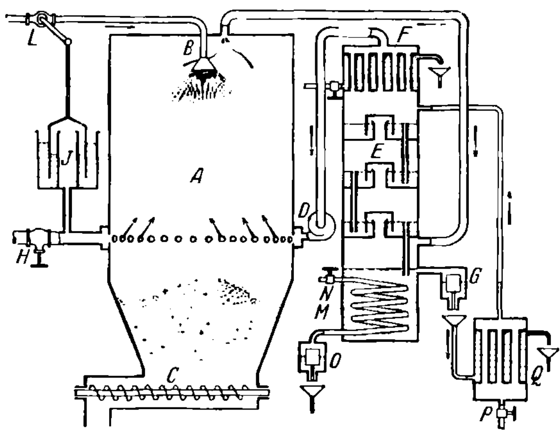


Abb. 157. Ammoniumsulfatherstellung nach FAUSER. *A* Reaktionskammer; *B* Injektor für Schwefelsäure; *C* Transportschnecke für Ammonsulfat; *D* Pumpe; *E* Kolonne; *F* Kühler; *G*, *O* Schwimmerventile; *H* Ammoniakeintritt; *J* Schwimmerglocke; *L*, *P* Hähne; *M* Kolonnenboden; *N* Dampfschlange; *Q* Wärmeaustauschapparat.

Vorrichtungen zur ununterbrochenen Salzerzeugung sind ferner beschrieben in den *D. R. P.* 216 069, 234 668, 237 609, 241 782.

Schließlich sei noch das neue Verfahren von G. FAUSER erwähnt, der Schwefelsäure in einer Ammoniakatmosphäre zerstäubt, wobei ohne Zentrifugen u. s. w. sofort ein trockenes Salz erhalten wird. Das Verfahren, das bereits im Großbetrieb (30 *t* $[NH_4]_2SO_4$ pro Tag) ausgeübt wird, ist in Abb. 157 schematisch dargestellt.

Die Reaktionskammer *A* wird durch *H* mit gasförmigem NH_3 gefüllt und die H_2SO_4 von 50° *Bé* durch einen Injektor staubförmig bei *B* eingeführt. Durch die Reaktionswärme steigt die Temperatur über 100°, das gebildete Wasser verdampft und das trockene Ammonsulfat wird durch die Transportschnecke *C* herausgeschafft. Das stets im Überschuß vorhandene NH_3 und der gebildete Wasserdampf werden mittels

der Pumpe D durch die Kolonne E mit Kühler F geführt, wobei das NH_3 oberhalb entweicht, während bei G reines Wasser austritt. Steigt der Druck in der Reaktionskammer A an, so steigt die Glocke J, öffnet den Hahn L und bewirkt automatisch einen stärkeren Zufluß von H_2SO_4, während bei Ammoniakmangel der Hahn L sich schließt. Geht man von Ammoniakwasser aus, so wird anfangs durch die Dampfspirale N der untere Teil M der Kolonne erwärmt; das bei P eingeführte Ammoniak durchstreift zuerst den Wärmeaustauschapparat Q und gelangt dann in die Kolonne E.

b) Die unmittelbare Gewinnung von Ammoniumsulfat aus Gasen.

Die Absorption in Wasser ist keineswegs die älteste Form der Ammoniakgewinnung aus Gasen; die ersten Verfahren liefen vielmehr sämtlich darauf hinaus, das Ammoniak mit Lösungen, die es an starke Säuren, vor allem an Schwefelsäure oder Salzsäure banden, auszuwaschen. Bereits im Jahre 1840 empfahl CROLL in einem *F. P.* [1840] (d'HURCOURT, De l'éclairage au gaz, Paris 1863, 294), das rohe Leuchtgas mit HCl, H_2SO_4 oder mit Lösungen von $FeCl_2$, $FeSO_4$, *Mn*-Salzen od. dgl. zu waschen, um NH_4Cl bzw. $(NH_4)_2SO_4$ zu gewinnen, und MALLET (d'HURCOURT, S. 294) gab für dieses Verfahren in einem *F. P.* [1840] einen Wascher an, der eine Zeitlang mit gutem Erfolg im Gebrauche war. Auch in englischen Gaswerken wurde die direkte Gewinnung des Ammoniaks in Salzform mehrfach ausgeführt, u. zw. mit verdünnter Schwefelsäure, mit Eisenvitriol- und mit Manganchloridlösungen (Rep. of the Comm. of the Metropol. Ass. of Med. Offic. of Health; CLEGG, Manufacture of coal gas, 191; Les usines à gaz de Londres, *Journ. f. Gasbel.* **1864**, 262). Alle diese Verfahren verschwanden jedoch wieder aus der Leuchtgasindustrie; dagegen gewann die Auswaschung des Ammoniaks festen Boden in der schottischen Schieferschwelerei und gelangte von dieser nach Deutschland. Verfasser dieses lernte sie auf einem deutschen Werke bereits vor 25 Jahren kennen. Die ammoniakhaltigen Schwelgase wurden dort heiß, wie sie von den Öfen kamen, in einem verbleiten Gloverturme mit einer Ammoniumsulfatlösung, die 2–4% H_2SO_4 enthielt, gewaschen. Den Gloverablauf kühlte man so weit ab, daß ein Teil des Sulfats auskrystallisierte, schöpfte letzteren aus und benutzte die Mutterlauge, nachdem man ihr wieder Schwefelsäure zugesetzt hatte, von neuem zum Waschen des Gases. Die Eigenwärme des heißen Gases und die Bildungswärme des Sulfats genügten, um die Verdichtung von Wasserdampf im Gloverturm und damit die Verdünnung der sauren Salzlösung zu verhüten.

SCHOLZ und THIEME (*Wagner J.* 1880), NEUMAYER (*D. R. P.* 24511) und WELLSTEIN (*D. R. P.* 28762) versuchten, das Verfahren der unmittelbaren Salzgewinnung bei der Destillationskokerei anzuwenden, doch blieben ihre Bemühungen fruchtlos. Erst FRANZ BRUNCK (*D. R. P.* 167 022 und *E. P.* 8287 [1903]) gelang es, festes Ammoniumsulfat aus Kokereigasen unmittelbar darzustellen. BRUNCK behandelt die heißen Gase mit Schwefelsäure von 80–85°, deren Temperatur durch die Eigenwärme der Gase und im Notfall noch durch Dampfheizung aufrechterhalten werden soll. Das Gas durchstreicht erst den Hauptsättiger und darauf den Nachsättiger. In letzteren fließt die frische Säure ein und läuft zum Hauptsättiger über, aus dem das Salz abgeschöpft wird. Da die Gase nicht teerfrei sind, erhält man jedoch unreines Salz. HEINEMANN (*D. R. P.* 166 380) empfiehlt, das Gas derart dem Säurebad zuzuführen, daß der Teer von der Oberfläche fortgeblasen wird; doch ist dies erfolglos. Nach einem späteren Patent (*D. R. P.* 181 384) will BRUNCK den Teer durch Schleudern der Gase oberhalb ihres Taupunktes für Wasser, der je nach der Kohle und ihrer Feuchtigkeit von 55°–81° schwankt, vor der Waschung beseitigen; die Ergebnisse des Verfahrens sollen durchaus befriedigend sein (*Stahl u. Eisen*, **29**, 1787 [1909]).

Während der letzten Jahrzehnte hat man sich sehr eingehend mit der unmittelbaren Gewinnung des Ammoniaks aus Kokereigasen beschäftigt und sie so weit durchgebildet, daß sie bereits seit etwa 5 Jahren auf vielen Destillationskokereien mit gutem Erfolg hat eingeführt werden können. Die verbreitetsten Verfahren dieser

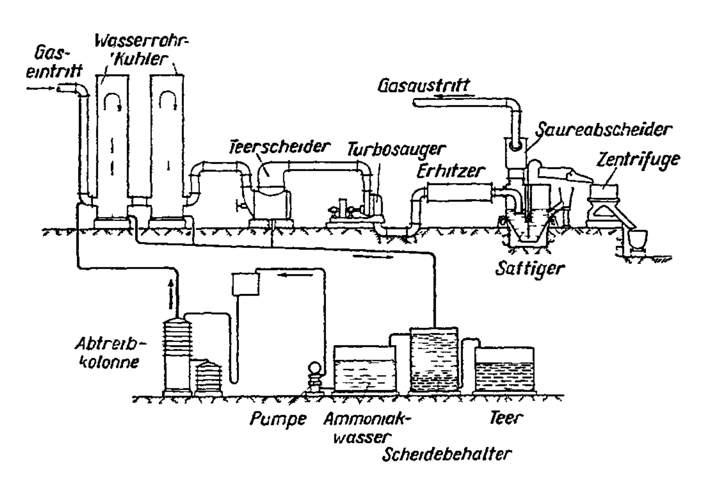


Abb. 158.
Ammonsulfatgewinnung aus Kokereigas nach KOPPERS.

Art sind die von DR. C. OTTO & CO. in Dahlhausen a. d. Ruhr und von HEINRICH KOPPERS in Essen-Ruhr. Beide haben das gemeinsam, daß die teerfreien, heißen Destillationsgase in Sättigungskästen, die den bei der Sulfatfabrikation aus Gaswasser gebräuchlichen entsprechen, mit einer sauren Ammoniumsulfatlösung im ununterbrochenen Betriebe behandelt werden. Die Säure fließt dem Kasten beständig zu, und das Salz wird dauernd herausgeschafft. Die Mutterlauge von der Salzschleuder geht ebenfalls stets in den Kasten zurück. Der Unterschied zwischen beiden Verfahren besteht hauptsächlich in der Art, wie der Teer aus dem Gase abgeschieden wird. Das gewonnene Sulfat ist rein weiß und enthält mindestens 25,25% NH_3 und 0,2% freie H_2SO_4. Man kann es ohne weiteres lagern und braucht es weder zu trocknen, noch zu darren. Das Schema einer Anlage zur unmittelbaren Gewinnung von Ammonsulfat aus Kokereigas nach KOPPERS bringt Abb. 158.

Eine entwicklungsgeschichtliche Studie über die unmittelbare Salzgewinnung hat OHNESORGE (*Stahl u. Eisen* **1910**, 113) geliefert und dabei besonders die Unterschiede zwischen dem Verfahren von OTTO und von KOPPERS hervorgehoben. GREBEL (*Rev. gén. Sciences pures appl.* **14**, 233 [1911]) bringt eine vergleichende Darstellung der Wärmeverhältnisse bei den verschiedenen Formen der unmittelbaren Salzgewinnung auf Grund der von PETERS mitgeteilten Betriebsversuche. RAU (*Stahl u. Eisen* **1910**, 1825) stellt dies in folgender Weise dar: Kokskohlen ergeben für 1 m^3 trockenes Rohgas (bei 0° und 760 *mm*) 10,2—12,6 *g* NH_3, ferner je nach dem Wassergehalt 144—747 *g* H_2O-Dampf, im ungünstigsten Falle also 10,2 *g* NH_3 und 747 *g* H_2O-Dampf. Bei der Abkühlung schlägt sich von diesem Dampfe so viel nieder, daß das Gas gesättigt bleibt; von den 747 *g* z. B. bei 0° 742 *g*, bei 30° 712 *g*, bei 70° 391 *g*, bei 80° 42 *g*, beim Taupunkt 81° und darüber nichts. Dieses Kondenswasser enthält alles NH_3 (10—15% des gesamten) und so viel flüchtiges, daß seine Spannung aus dem Wasser der des im Gase verbleibenden gleich ist; bei gewöhnlicher Temperatur wird etwa die Hälfte des Ammoniaks abgeschieden. Beim Abtreiben desselben aus dem Gaswasser mischen sich ihm etwa 3 *kg* Dampf auf 100 *kg* Gaswasser bei. Tritt nun das Gas mit dem Ammoniak, dem im Gase verbliebenen und dem mit dem Ammoniak wieder zugeführten Dampfe in das Säurebad, so wird durch die Sulfatbildung Wärme frei, die sich nach THOMSENS Bestimmungen für gasförmiges Ammoniak, 60er Säure, festes Sulfat und dampfförmiges Säurewasser auf 40 *WE.* für 34 *g* NH_3 berechnet. Beim Beharrungszustande des Dauerbetriebs muß die dem Bade zugeführte und die darin entwickelte Wärme gleich der durch die Gase, den Dampf und das Sulfat abgeführten Wärme sein, woraus sich die Badtemperatur berechnet. Die unter Annahme einer spezifischen Wärme von 0,35 für 1 m^3 trockenes Gas, 0,465 für 1 *kg* Dampf von 0°, 0,421 für 1 *kg* Dampf von 100°, 0,520 für 1 *kg* NH_3-Gas, 0,41 für 1 *kg* 60er Säure, 0,35 für 1 *kg* Sulfat berechneten Badtemperaturen sind im Schaubild (Abb. 159) durch eine Kurve dargestellt, ebenso die für eine Abkühlung von 10% berechneten.

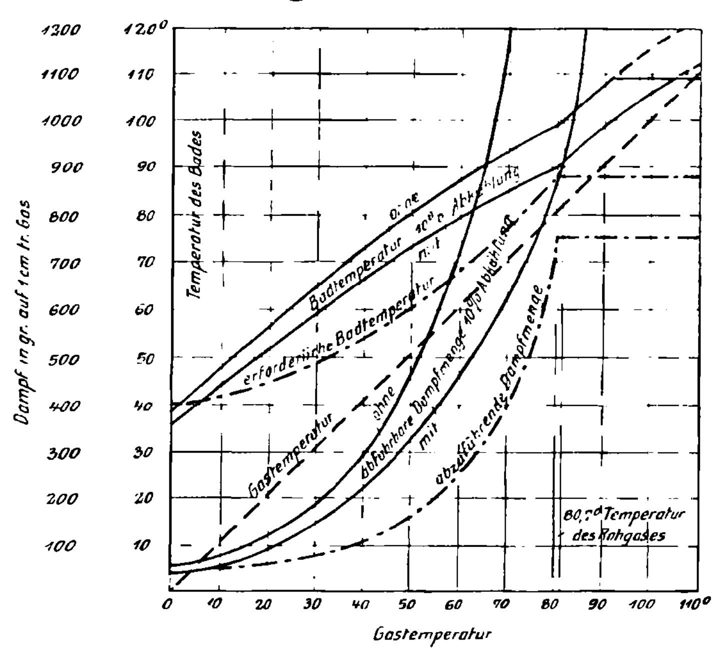


Abb. 159. Schaubild für die Vorgänge bei der Gewinnung von Ammonsulfat aus Gasen.

Die abziehenden Gase haben dieselbe Temperatur, können aber aus der Salzlösung weniger Dampf entführen als aus Wasser von gleicher Temperatur, weil die Spannkraft des Dampfes geringer ist. Aus den Versuchen von TAMMANN und GERLACH kann man für die Dampfspannung des Bades die Formel:

$p = P\,(1 - 0{,}00235\, g - 0{,}004\, s)$

ableiten, worin P die Spannung aus reinem H_2O, g die Gramme Sulfat und s die Gramme freie Säure auf $100\,g\,H_2O$ im Bade bedeuten; g ergibt sich für die einzelnen Temperaturen aus den Bestimmungen von MULDER, s ist meist 2,8 (= 1,5%). Aus der Badspannung ergibt sich dann das Gewicht Dampf, das von 1 m^3 trockenen Gases entführt werden kann. Diese Mengen sind in einer 3. Kurve dargestellt, in einer 4. die wirklich abzuführenden.

Die Kurven zeigen, daß man das Gas auf jede beliebige Temperatur bis zu 5° herab abkühlen kann, ohne es wieder erwärmen zu müssen. Die Temperatur des Bades ist dank der Reaktionswärme stets höher als nötig. Am geringsten ist der Temperaturüberschuß beim Taupunkt des Gases. Hier können Schwierigkeiten entstehen, wenn das Gas verhältnismäßig viel fixes NH_3 enthält, dessen Reaktionswärme natürlich geringer ist und bei Sulfit, namentlich aber bei Chlorid, negativ wird. Sind z. B. 10% des Ammoniaks als Chlorid vorhanden, so ergibt sich bei Einführung des Gases mit dem Taupunkt eine Badtemperatur von 95° ohne und 87° mit Abkühlung, während die erforderliche 88° ist; man muß dann also die Abkühlung beschränken oder das Gas wärmer eintreten lassen. Bei sächsischen Kohlen sind bis 80% des NH_3 als Chlorid vorhanden, so daß beim Taupunkt die Badtemperatur nur 72° betragen würde. Meist ist aber der Prozentsatz an fixem NH_3 viel geringer; oberschlesische Kohle gibt z. B. nur 3–8%. Außerdem sind die fixen Salze schon oberhalb des Taupunktes als Staub und Nebel im Gas enthalten und werden daher bei der Entteerung mit abgeschieden. Die Befürchtung SCHREIBERS (*Journ. f. Gasbel.* **1910**, 244), daß ohne Abkühlung viel Chloride ins Bad gelangen und dem Gase einen schädlichen Gehalt an Salzsäure erteilen könnten, ist grundlos. Da, wo die Kohle trocken in den Ofen kommt, wie in Gasanstalten, liegt der Taupunkt ohnehin so viel niedriger (bei 60°), daß gar keine Schwierigkeiten entstehen können. Immerhin empfiehlt es sich aber, bei Kohlen mit sehr viel fixem Ammoniak die Gase etwas unter den Taupunkt zu kühlen, um sicher alles fixe Salz zu entfernen, und andererseits muß dabei das mit dem Teere ausfallende Ammoniak schon deshalb wieder dem Gase als freies zugeführt werden, weil sonst wegen allzu geringen Ammoniakgehaltes die Reaktionswärme zu klein und die Badtemperatur zu niedrig wird.

Nach PFUDEL (*Journ. f. Gasbel.* **1911**, 1272) arbeitet man auf Mont Cenis derart, daß man das Gas auf 30° abkühlt und im Teerscheider vom Teere befreit; dann

vermischt man es mit den Ammoniakdämpfen des Abtreibers, der das beim Kühlen abgeschiedene Gaswasser verarbeitet, und führt es darauf ohne weitere Vorwärmung in den Sättiger (s. auch *E. P.* 11 442 [1909]).

SCHREIBER (*Journ. f. Gasbel.* **1910**, 244) hat Versuche darüber angestellt, welchen Einfluß die unmittelbare Salzgewinnung auf das Gas hat, und hat festgestellt, daß eine Änderung des Gases nicht eintritt, man mithin das Verfahren unbesorgt auch auf Gaswerken einführen kann. FÜRTH (*Journ. f. Gasbel.* **1911**, 1030) empfiehlt für Gaswerke besonders das Verfahren von KOPPERS.

STANLEY COOPER (*Journ. Gaslight* **109**, 496 [1910]) will das Rohgas vor dem Einleiten in Säure unter hohem Drucke in ein Filter aus Sackleinwand, das mit Koks und Sägespänen gefüllt ist, einführen und es dann plötzlich entspannen. Das Gas soll dann völlig teerfrei sein. Für kleinere Gaswerke empfiehlt MOORE (*Journ. Gaslight* **112**, 474 [1910]), das teerfreie Gas in Schwefelsäure von 30^0 *Bé* zu leiten und regelmäßig Säure zuzusetzen, bis $26-29^0$ *Bé* erreicht sind. Dann zieht man dauernd Lösung, die man durch Säure ersetzt, ab, filtriert sie durch Sand und dampft sie mit verlorener Wärme ein; s. ferner HENSS, *D. R. P.* 227 946, und COLLIN, *D. R. P.* 240 190.

Die bereits eingangs vorigen Abschnitts erwähnten Versuche, Ammoniak mittels Salzlösungen aus dem Gase auszuwaschen, sind später von WALTER FELD aufgegriffen worden. Während man früher jedoch darauf ausging, das Ammoniak sogleich als Salz, u. zw. als Chlorid bzw. Sulfat, zu gewinnen, strebt FELD zunächst nur die Bindung des Ammoniaks an Säuren zum Zwecke der Absorption an und zersetzt das entstandene Salz nachher wieder, um freies Ammoniak zu gewinnen. Nach seinem *D. R. P.* 176 746 wäscht man Kohlendestillationsgase, die neben NH_3 noch CO_2, HCN und H_2S enthalten, mit Salzlösungen solcher Basen, die als Oxyde, Hydroxyde, Carbonate, Cyanide oder Sulfide beim Erwärmen NH_3 aus seinen fixen, salzartigen Verbindungen auszutreiben vermögen. Dabei sollen diese Gase eine zur Bindung der flüchtigen Säuren ausreichende Menge NH_3 enthalten. Aus der ausgebrauchten Waschflüssigkeit werden das NH_3 und die flüchtigen Säuren durch fraktioniertes Erhitzen ausgetrieben; die Waschflüssigkeit kann dann von neuem zum Waschen des Gases benutzt werden. Nach *D. R. P.* 185 419 desselben Erfinders wendet man zum Auswaschen besonders Magnesiumsalzlösungen an, da diese sich als beste Waschsalze erwiesen haben. Die *konz.* Lösungen neigen jedoch dazu, bei der Absorption sowohl wie beim Auskochen des Ammoniaks zu erstarren. Dies verhindert man durch Zusatz von Ammonium- oder Alkalisalzen, die zweckmäßig dieselbe Säure wie das Magnesiumsalz enthalten. Beim Erhitzen der gesättigten Waschflüssigkeit entweicht zuerst fast reines CO_2, zum Schlusse NH_3 mit dem Reste der Kohlensäure.

Später (*D. R. P.* 214 662) hat dann FELD versucht, das Ammoniak als festes Salz auszufällen, u. zw. durch Waschen des Gases mit *konz.* Lösungen bzw. Aufschwemmungen solcher Salze, die wie die Ferrocyanide der Alkalien, Erdalkalien, des *Mg*, *Mn* und *Zn* schwer lösliche Doppelsalze mit Ammoniak bilden. Und um bei seinen Verfahren die etwaige Verdichtung von Wasserdämpfen und die dadurch bedingte Verdünnung der Lösungen zu verhindern, will er nach *D. R. P.* 214 070 das ungewaschene Gas mit andern Gasen (wohl mit kaltem, gereinigtem Gase) so weit verdünnen, daß der Taupunkt unterhalb der Auswaschtemperatur liegt; s. auch die *D. R. P.* 219 310 und 219 771.

Die FELDschen Verfahren sind versuchsweise angewendet worden, haben jedoch keinen Eingang in den praktischen Betrieb gefunden.

c) Die Ammoniumsulfatgewinnung unter Benutzung des im Gas enthaltenen Schwefelwasserstoffes.

Ein altes Problem der Gasgewinnung ist die gleichzeitige Gewinnung des Ammoniaks und des Schwefelwasserstoffes aus dem Gase, u. zw. derart, daß der Schwefelwasserstoff zu Schwefeldioxyd oxydiert wird und letzteres zur Bindung des

Ammoniaks als Sulfit dient. Das Sulfit soll dann gegebenenfalls zu Sulfat oxydiert werden. Schon LAMING hat in seinem *E. P.* vom 29. Mai 1852 auf diese Möglichkeit hingewiesen, und MARIOTTE (*Journ. Gaslight* **1876**, II, 381) hat dieses Verfahren dahin ausgebildet, daß er Gaswasser in einem Skrubber mit SO_2-haltigen Gasen behandelte und die entstandene Bisulfitlösung zum Waschen des Gases benutzte. War die Flüssigkeit genügend angereichert, so wurde sie zur Krystallisation eingedampft. J. und I. ADDIE (*E. P.* 4758 [1882]) führen Schwefeldioxyd in die Gichtgase der Steinkohlenhochöfen ein und waschen das entstandene Ammoniumsulfit mit Wasser aus. Nach LUNGE (Steinkohlenteer und Ammoniak, 5. Aufl., Braunschweig 1912, 172) soll dieses Verfahren auf einer Hütte zu Coatbridge in Betrieb gewesen sein. A. P. PRICE (*E. P.* 6983 [1884]) empfiehlt dasselbe Verfahren zur NH_3-Gewinnung bei der Leuchtgasfabrikation. YOUNG (*E. P.* 1310 [1880]) will den Schwefelwasserstoff, der beim Abtreiben des Ammoniaks aus Gaswasser mit entweicht, in einer Feuerung zu Ammoniumsulfit verbrennen; doch dürfte dabei ein großer Teil des Ammoniaks zerstört werden.

Vor fast 2 Jahrzehnten sind die Bestrebungen, das Ammoniak mittels SO_2 aus dem H_2S des Gases zu binden, von BURKHEISER und von FELD wieder aufgenommen worden. BURKHEISER arbeitet nach seinem *D. R. P.* 212 209 derart, daß er das teerfreie Rohgas nach etwaiger Vorwärmung über eine Kontaktsubstanz, z. B. Raseneisenerz bei dunkler Rotglut etwa 400°, leitet. Es tritt dann eine Oxydation des H_2S zu H_2O und SO_2 bzw. SO_3 ein, und man kann aus dem Gase dann $(NH_4)HSO_3$, $(NH_4)_2SO_3$, bzw. $(NH_4)_2SO_4$ durch Waschen mit Wasser gewinnen. Das NH_3, welches bei der vorgängigen Kühlung des Gases abgeschieden worden ist, soll nach *D. R. P.* 215 907 durch einen Luft- oder Gasstrom aufgenommen und mit diesem dem mit der Kontaktmasse zu behandelnden Gase zugeführt werden. Es ist nun nicht erforderlich, das Verfahren in einem Arbeitsgange auszuführen; vielmehr empfiehlt BURKHEISER (*D. R. P.* 217 315), den Schwefelwasserstoff zunächst in der üblichen Weise durch das Raseneisenerz zu absorbieren und darauf die gesättigte Masse mittels eines Luftstroms so stark zu oxydieren, daß SO_2 entsteht. Der SO_2-haltige Stickstoffstrom wird dann mit einer Lösung von $(NH_4)_2SO_3$ gewaschen, und die dabei entstehende Lösung von $(NH_4)HSO_3$ dient nun zur Absorption des Ammoniaks aus dem Gase.

Das Raseneisenerz wird vor seiner Verwendung auf eine bestimmte, über 100° liegende Temperatur erhitzt, gibt dabei einen Teil seines Hydratwassers ab und wird tiefrot und sehr porös. Es wird im Gegensatze zu gewöhnlicher Gasreinigungsmasse in trockenem Zustande benutzt und im Reiniger 2—3 *m* hoch aufgeschichtet.

Das nach BURKHEISERS Verfahren gewonnene Salz ist keineswegs reines Sulfit, sondern enthält 60% Sulfat. Man soll es durch Oxydation an der Luft in der Wärme völlig zu Sulfat oxydieren können. Reines Sulfat will der Erfinder nach *D. R. P.* 223 713 dadurch gewinnen, daß er bei der Oxydation der ausgebrauchten Masse einen Luftüberschuß anwendet und das *O*-haltige Gemisch aus *N* und SO_2 bei hoher Temperatur über Kontaktsubstanz, Eisenoxyd, Platinasbest u. dgl. führt, um das SO_2 in SO_3 zu verwandeln; s. ferner dazu *D. R. P.* 225 461 und 236 757.

BURKHEISERS Verfahren ist versuchsweise auf den Gaswerken in Hamburg und Berlin-Tegel sowie in der Kokerei Flémelle Grande bei Lüttich in Betrieb gewesen, hat aber die daran geknüpften Erwartungen nicht erfüllt und wurde daher aufgegeben. Vgl. RAU, *Stahl u. Eisen* **10**, 1287; REINTGEN, *Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **1910**, 982; BERTELSMANN, *Chem. Ztg.* **1910**, 986; REICHEL, *Stahl u. Eisen* **1913**, 1028; DREHSCHMIDT, *Stahl u. Eisen* **1913**, 1645. In allerjüngster Zeit ist durch TERRES und HAHN (*Gas- und Wasserfach* **1927**, 309, 339, 363, 389) die Durchführbarkeit des BURKHEISER-Verfahrens wissenschaftlich nachgewiesen worden; jedoch bleibt die weitere Entwicklung abzuwarten.

Feld (*Ztschr. angew. Chem.* **1912**, 705) bewirkt die Bindung des Ammoniaks an den Schwefel des Gases in völlig anderer Weise. Es absorbiert das NH_3 zunächst mit Lösungen von Zink- oder Ferrosulfat, wobei sich z. B. bildet:

$$FeSO_4 + 2\,NH_3 + H_2S = FeS + (NH_4)_2SO_4$$

Der entstandene Schlamm von *FeS* wird nun mit SO_2 behandelt, und es entsteht dann je nach den Mengenverhältnissen Eisenthiosulfat oder Tetrathionat:

$$2\,FeS + 3\,SO_2 = 2\,FeS_2O_3 + S. \quad - \quad FeS + 3\,SO_2 = FeS_4O_6$$

Beide Salze sind leicht löslich, und ihre Lösungen werden nun zum Waschen des Gases benutzt. Dabei fällt wieder Schwefeleisen aus, und in der Lösung bleiben Ammoniumthiosulfat bzw. Tetrathionat. Durch Einleiten von SO_2 bringt man das Eisen wieder in Lösung und fährt in dieser Weise fort, bis die Lösung 30–40% Ammoniumsalze enthält. Dann erhitzt man sie unter Einleiten von SO_2:

$$2\,(NH_4)_2S_2O_3 + 3\,SO_2 = (NH_4)_2S_3O_6 + (NH_4)_2S_4O_6$$
$$(NH_4)_2S_3O_6 + (NH_4)_2S_4O_6 = 2\,(NH_4)_2SO_4 + 2\,SO_2 + 3\,S$$

Es entsteht also aus den Thionaten Ammoniumsulfat neben SO_2 und *S*. SO_2 kehrt unmittelbar in den Betrieb zurück und *S* wird zu SO_2 verbrannt. Das in der Lösung enthaltene Eisenthionat geht ebenfalls in Sulfat über. Daher behandelt man die erhitzte Lösung nochmals mit Rohgas, um *Fe* als *FeS* auszufällen, filtriert sie und dampft zur Krystallisation ein. (Über die Ausführung des Verfahrens s. Lunge-Köhler, Steinkohlenteer und Ammoniak, 5. Aufl., Braunschweig 1912, 165–170; im übrigen vgl. *E. P.* 3061 [1909], *Belg. P.* 184 598, Hurdelbrink, *Journ. f. Gasbel.* **1910**, 956.) Das Verfahren ist versuchsweise in Hamburg und in Königsberg in Betrieb gewesen. Es zur dauernden Einführung zu bringen, ist jedoch nicht gelungen.

Rahtjen will nach *D. R. P.* 226 107 [1908] das NH_3 unmittelbar an SO_2, ev. daneben auch an CO_2 binden und diese Säuren dann durch Schwefelsäure wieder austreiben, um sie rein zu gewinnen. R. Barth (*D. R. P.* 235 157 [1910]) empfiehlt, den H_2S aus dem Gaswasser zu verbrennen und die SO_2 dem Gase zum Zwecke der Ersparung von H_2SO_4 zuzusetzen, ein Vorschlag, der nichts weniger als neu ist. Collett und Eckardt (*Norw. P.* 19972 [1909] und *D. R. P.* 268 497) leiten NH_3, SO_2 und Luft in Wasser, wobei ein Gemenge von Sulfat und Sulfit entsteht; letzteres soll durch Behandeln mit Luft in Rieseltürmen zu Sulfat oxydiert werden. Schließlich wollen die Chemische Industrie A.-G. und Franz Wolf (*D. P. a.* C 18248) das NH_3 des Gaswassers austreiben und mit den SO_2-haltigen Rauchgasen der Koksöfen zusammenbringen, so daß Sulfit entsteht. Das Sulfit wird nach *D. R. P.* 245 873 [1909] in feuchtem Zustande in einem geschlossenen, heizbaren Behälter bei 30–70° in fein verteilter Form durch Luft oxydiert.

Der Oxydation von Sulfit zu Sulfat hat das Elektrizitätswerk Lonza zahlreiche Untersuchungen gewidmet. Nach *D. R. P.* 316 502 wird die Sulfitlösung in Gegenwart von Erdalkalisulfat oxydiert. Man läßt eine 50%ige Ammonsulfitlösung in einem 3 *m* hohen Turm über Gips rieseln und leitet gleichzeitig Luft ein. Dabei spielen sich folgende, durch *D. R. P.* 279 953 bekannte Reaktionen ab:

$$(NH_4)_2SO_3 + CaSO_4 = (NH_4)_2SO_4 + CaSO_3. \quad - \quad CaSO_3 + O = CaSO_4.$$

Die günstigste Temperatur liegt zwischen 50 und 70°; die notwendige Wärme liefert die Reaktion selbst. Nach einem neueren Vorschlag wird das feste Sulfit in Gegenwart von SO_2 oxydiert (*D. R. P.* 392 455).

In sehr bemerkenswerter Weise spielt Danneel das Oxydationspotential von Chlor gegen das Reduktionspotential von SO_2 aus und erhält aus stöchiometrischen Mengen der reagierenden Substanzen nach der Gleichung

$$4\,NH_3 + SO_2 + Cl_2 + 2H_2O = (NH_4)_2SO_4 + 2NH_4Cl$$

ein Gemisch von Ammonsulfat und Salmiak, das sich als Düngemittel eignet (*D. R. P.* 417 214).

Frerichs empfiehlt im *D. R. P.* 222 918 [1908] und im *A. P.* 905 415 [1908], das Ammoniak mit $(NH_4)HSO_4$ zu absorbieren. Das entstandene Sulfat wird auf

300–400° erhitzt und zerfällt dabei in Bisulfat, Pyrosulfat und reines NH_3. Das Gemisch der beiden Salze wird von neuem zur Absorption von NH_3 benutzt. Das Verfahren soll vornehmlich zur einfachen Gewinnung von reinem Ammoniak dienen.

Die Grundlage für einen technisch im großen Maßstab betriebenen Prozeß bildet die Umsetzung von Gips bzw. Anhydrit mit Ammoncarbonat: $(NH_4)_2CO_3 + CaSO_4 = (NH_4)_2SO_4 + CaCO_3$. Der Gips stellt ein in der Natur in großen Mengen vorkommendes Produkt dar und kann die verhältnismäßig teure Schwefelsäure bei der Ammonsulfatbildung ersetzen; bekanntlich benutzt man ihn seit einiger Zeit auch direkt zur Herstellung von Schwefelsäure (s. d.), ein Verfahren, das besonders während des Krieges für Deutschland von Wichtigkeit war und auch jetzt noch ausgeführt wird.

Die Reaktion als solche ist bereits lange bekannt. Schon 1846 beschreibt DUMAS (Handbuch d. angew. Chem. 1846, 719) ein Verfahren, bei dem eine Ammoncarbonatlösung 3–4mal über eine auf einem mit Leinwand bespannten Holzrahmen ausgebreitete Gipsschicht fließt und die so erhaltene Ammonsulfatlösung dann in bleiernen Kesseln eingedampft wird. Auch GROUVEN (*D. R. P.* 2709 [1878]) wollte sich der Reaktion bedienen, um das bei der Verarbeitung von Mooren erhaltene Ammoniumcarbonat in das Sulfat umzuwandeln. Nach GRAHAM-OTTO (5. Aufl., 3. Abt., S. 182) soll Teerwasser mehrmals über Lagen von Gips geleitet werden; diesem Vorschlag haften als Nachteile die geringe Reaktionsgeschwindigkeit infolge der Schwerlöslichkeit des Gipses und die auf diese Weise nur sehr verdünnt erzielbaren Lösungen (Verdampfung großer Wassermengen) an. MARGUERITTE erhöhte die Gipslöslichkeit durch Zufügen von Salzen wie $NaCl$, NH_4Cl, KCl oder den entsprechenden Nitraten. Die SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DES PRODUITS CHIMIQUES (*D. R. P.* 253 553 und 270 532) will diese Übelstände dadurch vermeiden, daß die Reaktion in einer *konz.* Lösung von Ammonsulfat ausgeführt wird. In 5 m^3 gesättigter Ammonsulfatlösung, in die man 225 *kg* NH_3 und die notwendigen Mengen CO_2 eingeleitet hat, rührt man 1060 *kg* gemahlenen Gips ein, erhitzt allmählich auf 40° und läßt 5–6^h einwirken. Es befinden sich dann noch 25 *kg* NH_3 als Carbonat in Lösung. Vor dem Abfiltrieren des $CaCO_3$ wird bis nahe an die Siedetemperatur erhitzt, der Kalk abgetrennt, worauf aus dem Filtrat durch Abkühlen 600 *kg* $(NH_4)_2SO_4$ auskrystallisieren. Die Mutterlauge dient zur nochmaligen Umsetzung. Nach *D. R. P.* 345 256 soll die Lösung von Ammoniumcarbonat auf über 30° vorgewärmt und die Reaktion bei ungefähr 70° ausgeführt werden.

Nach *F. P.* 511 386 wird ein Überschuß von $(NH_4)_2CO_3$ angewendet, um durch vollständige Zersetzung des Gipses die Bildung des Doppelsalzes $Ca(NH_4)_2(SO_4)_2$ zu verhindern.

Die CHEMISCHE INDUSTRIE A. G. und F. WOLF (*D. R. P.* 299 752) lassen auf das mit Gips vermischte Gaswasser CO_2 unter Druck einwirken. BAMBACH (*D. R. P.* 304 344) zerlegt den ausgefallenen Kalk mit Natriumbisulfat:

$$CaCO_3 + 2\,NaHSO_4 = CaSO_4 + Na_2SO_4 + H_2O + CO_2,$$

führt $CaSO_4$ und CO_2 in den Betrieb zurück und gewinnt nebenbei das Sulfat.

Auch OTTO & CO. haben sich mit der Frage beschäftigt (*D. R. P.* 299 621, 299 622, 333 117). Die LONZA-WERKE (*Schw. P.* 114 699) fällen das Ammonsulfat durch einen Überschuß von Ammoniak aus, der bei Weiterverwendung der Mutterlauge bis zu der zum Umsatz mit Gips und CO_2 nötigen Menge wieder entfernt werden muß. Die A. G. FÜR STICKSTOFFDÜNGER in Knapsack bei Köln (*D. R. P.* 299 141) und die LONZA-WERKE (*Schw. P.* 71328) stellen Ammonsulfat auch aus Kalkstickstoff, CO_2 und Gips her. Erstere Gesellschaft setzt das als Zwischenprodukt erhaltene $(NH_4)_2CO_3$ mit Gips unter Druck bei mehr als 100° um.

Im großen Maßstabe übt die *I. G.* das Verfahren aus, die über eine Reihe von Patenten verfügt (*D. R. P.* 281 174, 300 724, 336 767, 382 004). Es wird praktisch

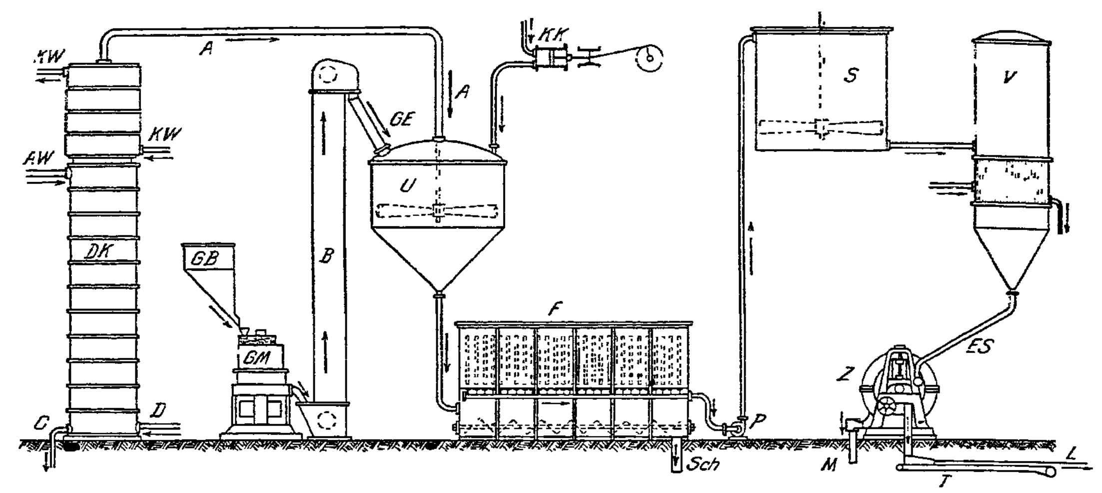


Abb. 160. Schema für die Herstellung von Ammonsulfat aus Gips der *I. G.*
A Ammoniakgas; *AW* Ammoniakwasser; *B* Becherwerk; *C* Kondenswasser; *D* Dampf; *DK* Ammoniakdestillierkolonne; *ES* eingedickte Ammonsulfatlauge; *F* Filternutsche; *GB* Gipsbunker; *GM* Gipsmühle; *GE* Gipseintritt; *KK* Kohlensäurekompressor; *L* Ammonsulfat zum Lagerhaus; *M* Mutterlauge; *KW* Kühlwasser; *P* Pumpe; *S* Ammonsulfatlauge; *Sch* Kalkschlamm, *T* Transportband; *U* Sättiger; *V* Verdampfer; *Z* Zentrifuge.

folgendermaßen gearbeitet (vgl. Abb. 160): den in Kugelmühlen fein gemahlenen Gips rührt man mit Wasser zu einem Brei an und bringt diesen in die Umsatzkessel; das sind zylindrische, unten konisch verlaufende Gefäße, die mit Rührwerk versehen sind. Unter kräftigem Rühren leitet man bei 45° CO_2 und NH_3 in die Zersetzerkessel. Das Gemisch von Gips und $(NH_4)_2CO_3$-Lösung wird zur völligen Umsetzung einige Stunden durchgerührt, das ausfallende $CaCO_3$ auf Tauchnutschen, ähnlich wie sie in Amerika für die Goldextraktion verwendet werden, abgetrennt und die annähernd gesättigte $(NH_4)_2SO_4$-Lauge in verbleiten Vakuumapparaten (Mehrkörperapparaten) bis zum Ausscheiden des Salzes eingedampft. Das ausgeschiedene Salz wird in Zentrifugen abgeschleudert und gelangt mittels Transporteinrichtungen in das Lagerhaus. Die in den Umsatzkesseln nicht absorbierten Gase werden zur Wiedergewinnung des NH_3 in mit RASCHIG-Ringen gefüllten Türmen mit Wasser gewaschen. In Oppau wurden auf diese Weise über 1000 *t*, in Leuna über 3000 *t* Gips täglich verarbeitet. (Vgl. auch *Ztschr. angew. Chem.* **34**, 441 [1921]).

Das Ammoniumsulfat ist ein rhombisch krystallisierendes, farbloses Salz ohne Krystallwasser und hat eine *D* von 1,77. Es enthält in chemisch reinem Zustande 21,237% *N* bzw. 25,82% NH_3. Seine Löslichkeit in H_2O beträgt:

Bei Grad	100 *g* H_2O lösen Sulfat in *g*	100 *g* der gesamten Lösung enthalten Sulfat in *g*	Bei Grad	100 *g* H_2O lösen Sulfat in *g*	100 *g* der gesamten Lösung enthalten Sulfat in *g*
0	71,00	41,52	60	86,90	46,50
10	73,65	42,41	70	89,55	47,24
20	76,30	43,27	80	92,20	47,97
30	78,95	44,12	90	94,85	48,68
40	81,60	44,93	100	97,50	49,37
50	84,25	45,73			

Nach Untersuchungen von SMITH (*Journ. Gaslight* **1911**, 113, 677) schmilzt das Sulfat nicht, sondern beginnt schon unter 100° sich unter Ammoniakabgabe zu zersetzen. Bei 300° ist der Zerfall vollständig. In Gegenwart von Wasser tritt der Zerfall schon bei tieferen Temperaturen ein. Es entsteht dabei $(NH_4)HSO_4$, das bei 147° schmilzt und bei höherer Temperatur unter Sulfitbildung zerfällt. Auch BERZELIUS kennt bereits dieses Verhalten des $(NH_4)_2SO_4$. Die Reaktion soll in

Gefäßen aus *Al, Mg, Si* oder deren Legierungen ausgeführt werden (*D. R. P.* 381 762), da diese Metalle gegen die Einwirkungen des geschmolzenen Bisulfats unempfindlich sind.

Das Sulfat des Handels ist meist etwas grau oder gelblich und soll nicht mehr als 1,5% freie H_2SO_4 enthalten (*Journ. f. Gasbel.* **1910**, 240). Der vorgeschriebene Mindestgehalt beträgt 24,5% NH_3.

Das $(NH_4)_2SO_4$ wird seiner Hauptmenge nach als Stickstoffdünger an Stelle von Chilesalpeter verwendet; s. Düngemittel. Im übrigen dient es als Ausgangsmaterial zur Herstellung anderer Ammoniumverbindungen.

16. Ammoniumsulfide.

a) Ammoniumsulfid, $(NH_4)_2S$, bildet klare, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Sie verlieren an der Luft unter Bildung von Ammoniumsulfhydrat Ammoniak. Die Lösung färbt sich an der Luft gelb, indem sie sich zu Polysulfiden oxydiert, während gleichzeitig Ammoniumthiosulfat entsteht. Beim Erwärmen zersetzt sich die Lösung unter Verlust von Schwefelwasserstoff und Ammoniak. Die Verbindung wird leicht aus 1 *Mol.* H_2S und 2 *Mol.* NH_3 in wässeriger Lösung in starker Kälte erhalten. Die als Reagens in der Mineralanalyse gebräuchliche Lösung entsteht durch Sättigen von 3 Tl. Ammoniak (*D* 0,96) mit H_2S und Zusatz von 2 Tl. desselben Ammoniaks.

b) Ammoniumsulfhydrat, $NH_4 \cdot SH$, wird durch Destillation von Salmiak mit Schwefelnatrium oder durch Erhitzen mit Gaskalk oder Sodarückständen gewonnen, als Lösung durch Einleiten von H_2S in Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Sättigung. Die Lösung färbt sich an der Luft gelb. Hierbei bildet sich gelbes Ammoniumdisulfid $(NH_4)_2S_2$ und schließlich unter Wiederentfärbung Ammoniumthiosulfat.

Die übliche gelbe Schwefelammonlösung, $(NH_4)_2S_2$ enthaltend, entsteht durch Auflösen von etwas Schwefel in Ammonsulfidlösung. Sättigt man Ammonsulfidlösung mit Schwefel, so enthält sie hauptsächlich Ammontetrasulfid $(NH_4)_2S_4$. Schließlich existiert auch ein Ammonpentasulfid $(NH_4)_2S_5$ (orangerote Prismen).

Man verwendet die Ammonsulfide als Reagenzien in der Mineralanalyse, zur Reduktion organischer Nitroverbindungen, zum Aufschließen von Gelbbleierz, zum Färben von Messing, Brünieren von Kupfer, zum Denitrieren von Nitrocellulose-Kunstseide, als Enthaarungsmittel, zur Regenerierung verblaßter Schrift.

17. Ammoniumsulfit s. Schwefeldioxyd.

18. Ammoniumtartrat s. Weinsäure.

19. Ammoniumthiosulfat $(NH_4)_2S_2O_3$. *Schering* stellt nach *D. R. P.* 202 502 und 202 503 ein natriumhaltiges Thiosulfat her. Ammoniumchlorid und Natriumthiosulfat werden in *konz.* Lösung bei 100° umgesetzt und bei derselben Temperatur getrennt. Man schmilzt 150 *kg* $Na_2S_2O_3$, verrührt sie bei 95—100° 1^h lang mit 60 *kg* fein geriebenem NH_4Cl und trennt in heizbarem Druckfilter vom Bodenkörper. Die Lösung enthält dann 42% $(NH_4)_2S_2O_3$ und 17% $Na_2S_2O_3$. Das reine Thiosulfat gewinnt man durch Umsetzen von Calciumthiosulfat mit Ammoniumcarbonat. Es krystallisiert in monoklinen Tafeln oder Prismen und zerfließt an der Luft. Beim Erhitzen auf 150° zersetzt es sich fast völlig unter Abgabe von NH_3 und H_2S und Sublimation von $(NH_4)_2SO_4$, während *S* zurückbleibt. Seine Lösung dient als Fixierbad in der Photographie.

20. Ammoniumvanadat s. Vanadinverbindungen.

21. Ammoniumwolframat s. Wolframverbindungen.

Statistik der Ammoniakgewinnung. Das Ammoniak wird hauptsächlich in Form von Ammoniumsulfat gewonnen und in den Handel gebracht, und nur für diese Ammoniumverbindung liegen Produktionszahlen vor.

Die Welterzeugung von Ammoniumsulfat betrug in 1000 *t* (runde Zahlen)

Jahr	Deutschland	Großbritannien	Vereinigte Staaten	Frankreich	Übrige Länder	Welt	Jahr	Deutschland	Großbritannien	Vereinigte Staaten	Frankreich	Übrige Länder	Welt
1896	75	180	–	45	30	330	1914	488	433	166	–	90	1157
1900	120	213	58	37	68	496	1915	500	433	227	42	104	1202
1902	135	233	65	40	83	556	1916	600	441	262	25	118	1446
1903	140	237	70	52	80	597	1917	700	446	336	34	99	1615
1904	182	246	60	45	80	613	1918	850	440	352	30	106	1778
1905	203	270	100	47	80	700	1919	335	404	366	45	54	1204
1906	235	289	60	49	80	713	1920	512	426	453	50	91	1532
1907	287	313	60	54	90	804	1921	880	256	325	52	233	1513
1908	313	321	82	54	115	885	1922	1191	307	433	65	195	2191
1909	323	349	90	54	137	953	1923	900	387	547	89	323	2246
1910	373	369	116	56	143	1057	1924	1300	415	517	100	284	2616
1911	418	379	115	60	209	1181	1925	1550	394	544	117	162	2767
1913	549	439	177	75	139	1379							

Seit 1910 steht Deutschland also an der Spitze der NH_3-liefernden Länder, und seine Erzeugung ist derart gestiegen, daß es den eigenen Bedarf reichlich decken kann. Die deutsche Landwirtschaft verbrauchte nämlich:

1909 = 275 000 *t* $(NH_4)_2SO_4$ und 424 954 *t* Salpeter
1910 = 350 000 „ „ „ 481 947 „ „
1911 = 370 000 „ „ „ 468 668 „ „
1921 = 724 300 „ „ „ NH_4Cl und 277 000 *t* Salpeter
1922 = 1 237 000 „ „ „ „ „ 287 000 „ „
1923 = 615 000 „ „ „ „ „ 206 000 „ „
1924 = 880 000 „ „ „ „ „ 262 000 „ „
1925 = 805 000 „ „ „ „ „ 303 000 „ „

Dementsprechend haben sich auch die Außenhandelsverhältnisse geändert:

Jahr	Einfuhr *t*	Ausfuhr *t*	Ausfuhrüberschuß *t*	Jahr	Einfuhr *t*	Ausfuhr *t*	Ausfuhrüberschuß *t*
1893	42 596	–	– 42 596	1910	31 400	93 069	— 61 669
1895	29 202	–	– 29 202	1911	24 463	74 410	+ 49 947
1900	23 100	–	– 23 100	1913	34 627	75 868	+ 41 241
1902	44 250	–	– 44 250	1922	1 811	13 669	+ 11 858
1904	35 165	–	– 35 165	1923	325	119 205	+ 118 880
1905	48 005	27 589	– 20 416	1924	844	104 354	+ 103 510
1906	35 366	37 288	+ 1 922	1925	321	344 380	+ 344 059
1907	33 522	57 493	+ 23 971	Bis Ende Sept. 1926	537	364 342	+ 363 805
1908	47 265	73 186	+ 25 921				
1909	58 132	58 722	+ 590				

Besonders die früher sehr große Einfuhr aus Großbritannien ist sehr zurückgegangen und hat betragen: 1909 = 30 545 *t*, 1910 = 7070 *t*, 1911 = 2740 *t*. Deutschland führt am meisten nach den Niederlanden und Japan aus. 1925 betrugen die Lieferungen: Niederlande 88 260 *t*, Japan 142 609 *t*.

Der starke Aufstieg der deutschen Erzeugung von Ammonsulfat beruht vor allem in der Herstellung von synthetischem Ammoniak. Der Anteil der Kokereien, die ein Vielfaches von dem der Gaswerke liefern, an der Gesamterzeugung ist in den letzten Jahren stark zurückgegangen:

Jahr	$(NH_4)_2SO_4$ aus Kokereien 1000 *t*	% der deutschen Gesamterzeugung	Jahr	$(NH_4)_2SO_4$ aus Kokereien 1000 *t*	% der deutschen Gesamterzeugung
1904	152	83,5	1919	274,2	81,9
1905	168	82,8	1920	335,4	65,5
1906	197	83,8	1921	379,7	43,1
1913	456,4	83,2	1922	397,9	33,4
1917	498,1	71,2	1923	174,7	19,4
1918	492,1	57,9	1924	327,5	25,2

Früher waren für den Handel mit $(NH_4)_2SO_4$ die englischen Preise (Beckton terms) maßgebend, und diese betrugen für 100 *kg*:

1868	28,80 M.	1886	22,40 M.	1896	16,20 M.	1904	24,70 M.
1870	32,00 „	1888	24,00 „	1897	16,00 „	1905	25,72 „
1872	41,60 „	1890	23,20 „	1898	19,20 „	1906	24,08 „
1874	34,40 „	1891	21,60 „	1899	22,40 „	1907	22,34 „
1876	37,60 „	1892	21,00 „	1900	22,20 „	1908	24,04 „
1878	40,80 „	1893	25,50 „	1901	20,81 „	1909	22,50 „
1880	38,40 „	1894	26,50 „	1902	23,27 „	1910	24,32 „
1882	40,80 „	1895	19,80 „	1903	25,06 „	1911	27,56 „
1884	29,60 „						

Seitdem Deutschland an die Spitze der ammoniakerzeugenden Länder getreten ist, hat es jedoch auch seine eigenen Preise, und diese haben in den letzten Jahren betragen in Goldmark:

Jahr	Für 100 *kg* $(NH_4)_2SO_4$ (20,6% *N*) M.	Für 1 *kg* Stickstoff M.	Jahr	Für 100 *kg* $(NH_4)_2SO_4$ (20,6% *N*) M.	Für 1 *kg* Stickstoff M.
1906	23,83	1,16	1912	28,35	1,38
1907	23,65	1,15	1913	27,81	1,35
1908	23,92	1,16	1924	22,87	1,11
1909	23,29	1,13	1925	21,79	1,058
1910	23,32	1,13	1926	20,64	1,002
1911	26,85	1,30			

Die Preise werden sich in der nächsten Zeit noch weiter erniedrigen.

Literatur: BERTELSMANN, Der Stickstoff der Steinkohle. Stuttgart 1904. — BERTELSMANN, Lehrbuch der Leuchtgasindustrie. Stuttgart 1911, Bd. I, 466—524. — BRONN, Verflüssigtes Ammoniak als Lösungsmittel. Berlin 1905. — DONATH und FRENZEL, Die technische Ausnutzung des atmosphärischen Stickstoffes. Wien 1907. — GROSSMANN, Ammonia and its compounds. London 1906. — J. GROSSMANN, Das Ammoniak und seine Verbindungen. Halle 1908. — LUNGE-KÖHLER, Die Industrie des Steinkohlenteers und Ammoniaks. 5. Aufl. Braunschweig 1912, Bd. II. — C. und J. MOSSNER, Handbuch der Stickstoff- und Superphosphatindustrie. Berlin 1927. — MUHLERT, Ammoniak und Cyanverbindungen. Leipzig 1915. — PARRISH, The Design and Working of Ammoniastills. London 1924. — TRUCHOT, L'Ammoniaque. Paris 1896. — VINCENT, Ammonia and its compounds. London 1902.

Bertelsmann und *Schuster.*

Amnesin (*Boehringer*), Ampullen, enthaltend je 0,012 *g* milchsaures Morphin-Narkotin und 0,2 *g* Chinin bihydrochloricum carbamidatum. Gegen Wehenschmerz, mit Scopolamin zur Auslösung des Dämmerschlafes. *Dohrn.*

Amphiolen „MBK" (*Merck, Boehringer, Knoll*), sind gebrauchsfertige Ampullen mit sterilisierten Lösungen zu Injektionen. *Dohrn.*

Amphotropin (*I. G.*), camphersaures Hexamethylentetramin $C_8H_{14}(CO_2H)_2 \cdot [(CH_2)_6N_4]_2$, wird erhalten durch Einwirkung der Komponenten aufeinander in einem geeigneten Lösungsmittel und Ausfällung des gebildeten Reaktionsproduktes. Weißes krystallinisches Pulver, zu etwa 10% löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, ebenso in Alkohol, schwer in Äther und Benzol. 1912 als Harnantisepticum empfohlen; die Reizwirkungen der Camphersäure sind im Amphotropin gemildert. *Dohrn.*

Amygdalin, ein Glucosid des Mandelsäurenitrils,

$$C_6H_5 \cdot CH \cdot (CN) \cdot O \cdot C_{12}H_{21}O_{10} + 3\,H_2O,$$

ist ein Bestandteil der bitteren Mandeln, der Kirsch-, Pflaumen- und Pfirsichkerne. Es bildet rhombische Säulen von schwach bitterem Geschmack, welche über Schwefelsäure 1 *Mol.* Wasser, bei 110—120° die beiden anderen Moleküle abgeben. *Schmelzp.* 214—216°; $[\alpha]_D$ —41,1°. Die Verbindung ist mit neutraler Reaktion in Wasser und in Alkohol löslich, unlöslich in Äther. Hefeenzyme spalten sie in Glucose und Mandelsäurenitril-glucosid, Emulsin oder heiße verdünnte Salzsäure in Benzaldehyd, Blausäure und Glucose (E. FISCHER, *B.* 28, 1508 [1895]). Durch

geeignete Maßnahmen kann man diese Spaltung – zum Zweck der Entbitterung von Mandeln – beschleunigen (F. LODHOLZ, *D. R. P.* 150 277; L. C. OETKER, *D. R. P.* 154 733). Mit *konz.* Salzsäure erhält man aus dem Glucosid Mandelsäure und Ammoniak neben Glucose.

Von fettem Öle möglichst befreite bittere Mandeln werden 2mal mit der 2–3fachen Menge 95%igem Alkohol ausgekocht. Vom Filtrat wird die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert und der Rückstand mit Äther versetzt. Die ausgeschiedenen Krystalle werden aus 90%igem Alkohol oder aus Wasser umkrystallisiert (A. BETTE, *A.* **31**, 211 [1839]).

Amygdalin dient zur Darstellung von Bittermandelölwasser, das in der Medizin gebraucht wird. 1,7 *g* Glucosid liefern mit 100 *g* einer aus süßen Mandeln bereiteten Emulsion 0,1 *g* Blausäure und 0,8 *g* Benzaldehyd. *G. Cohn.*

Amylalkohol ist der Sammelbegriff für die acht nach der Theorie möglichen strukturisomeren Alkohole der Formel $C_5H_{11} \cdot OH$, die chemisch sämtlich bekannt sind. Von den isomeren Alkoholen sind 4 primär, 3 sekundär und 1 tertiär.

Von technischem Interesse sind unter diesen Verbindungen allein die sich vom Dimethyläthylmethan ableitenden beiden primären Alhohole: der Isoamylalkohol (Isobutylcarbinol oder Methyl-3-butanol-1) und der optisch aktive lävogyre d-Amylalkohol (Methyläthylcarbincarbinol oder Methyl-2-butanol-1). Ein Gemisch dieser beiden Alkohole liegt in dem Gärungs-Amylalkohol vor, der sich als Nebenprodukt bei jeder alkoholischen Gärung lebender Hefe bildet und einen Hauptbestandteil des in den Spiritusbrennereien und Spritfabriken abfallenden Fuselöls darstellt. Man bezeichnet dieses Gemisch der beiden Amylalkohole gewöhnlich kurz als „Amylalkohol" und überträgt diese Bezeichnung auch auf die daraus gewonnenen „Amylverbindungen", die also gleichfalls Gemische sind. Das Wort „Amyl" stammt von ἄμυλον Stärke, bei deren Verarbeitung auf Spiritus man zuerst den Amylalkohol in dem nebenher entstehenden Fuselöl aufgefunden hat.

Für die technische Gewinnung der beiden Amylalkohole kommt allein das Fuselöl als Ausgangsmaterial in Betracht. Es wurde 1785 von SCHEELE entdeckt. Je nach der Herkunft dieses Produktes spricht man von Kartoffel-, Korn-, Melassefuselöl, auch von Weinfuselöl und anderen charakteristischen Fuselölen. Der größte Teil des Fuselöls des Handels wird bei der Raffination des Rohspiritus der Kartoffel-, Melasse- und Hefebrennereien als Abfallprodukt gewonnen.

Die Abtrennung des hochsiedenden Fuselöls von dem Äthylalkohol und anderen niedrigsiedenden Bestandteilen erfolgt gewöhnlich in besonderen Betrieben, den Spritfabriken, in periodisch arbeitenden Rektifizier- oder Feinspritapparaten. Neuerdings wird besonders in Melasse- und Hefebrennereien zumeist aus den vergorenen Maischen direkt in einer Operation die Abscheidung des Fuselöls zugleich mit der Destillation und Reinigung des Spiritus mit Hilfe von Rektifizier- oder Feinspritautomaten in kontinuierlichem Betriebe vorgenommen. Das Prinzip dieser Apparate beruht im wesentlichen darauf, daß bei einem bestimmten Alkoholgehalt des Lutters die Fuselöle sich ölig ausscheiden und mittels des „Fuselölabscheiders" aus der Spirituskolonne entfernt werden (vgl. Äthylalkohol, Bd. I, 725, und Destillation). Die Verarbeitung der Fuselöle auf Amylalkohol und andere Bestandteile erfolgt in chemischen Fabriken. Zur Entfernung des Äthylalkohols werden die Fuselöle zunächst mit schwach alkalisch gemachtem Wasser geschüttelt, vom Wasser abgehoben, mit Chlorcalcium getrocknet und fraktioniert destilliert.

Die rohen Fuselöle stellen gelblich bis bräunlich gefärbte Flüssigkeiten von sehr scharfem widerlichen Geschmack und unangenehm stark zum Husten reizendem Geruch dar. Ihr *spez. Gew.* beträgt ungefähr 0,83. Beim Erhitzen beginnen die Fuselöle etwa von 75° an zu sieden, der *Kp* steigt allmählich, und die Hauptmenge der Fuselöle destilliert, entsprechend ihrem hohen Gehalt an Amylalkohol, zwischen 128–132° über. Die getrockneten Fuselöle mischen sich sehr leicht mit Alkohol, Äther und

Chloroform. In Wasser lösen sie sich nur äußerst wenig; doch befördern schon relativ geringe Mengen Alkohol ihre Löslichkeit im Wasser ungemein. Fuselöl brennt mit stark leuchtender Flamme. Schon in geringen Mengen genossen, wirkt Fuselöl infolge seines Gehaltes an höheren Alkoholen ebenso stark giftig wie seine Dämpfe. Es besteht daher für den Rohspiritus aus den meisten Brennereien, besonders aus Kartoffeln und Melasse, ein gesetzlich vorgeschriebener Reinigungszwang, wenn der Alkohol zu Trinkzwecken Verwendung finden soll. Der Rohspiritus, d. h. der aus der vergorenen Maische durch Destillation bzw. Rektifikation direkt abgeschiedene, etwa 95%ige Alkohol, enthält regelmäßig, auf absoluten Alkohol berechnet, ungefähr 0,1—0,7%, durchschnittlich 0,4% Fuselöl (im Kartoffelsprit etwa 0,4%, im Mais- und Kornsprit etwa 0,6%). Trinkbranntweine, die aus Feinsprit künstlich gemischt sind, enthalten gar kein Fuselöl oder nur in Spuren. Dagegen weisen Branntweine, die durch nur einmalige Destillation aus den Maischen gewonnen und wegen ihres natürlichen Aromas beliebt sind, z. B. aus Korn, Obstfrüchten wie Kirschen, Kognak u. s. w., meist einen ziemlich hohen Gehalt an Fuselöl (bis 0,6% und mehr) auf, das darin zum Teil in Esterform und im Gemisch mit verschiedenen aromatischen Stoffen vorhanden ist. Auch in anderen durch Gärung hergestellten Getränken ist stets Fuselöl, wenn auch in entsprechend geringeren Mengen, enthalten, z. B. im Bier zu etwa 0,02%. Wenn auch die berauschenden Eigenschaften der gegorenen Getränke durch ihren Gehalt an Fuselöl erhöht werden, so sind doch die Schädigungen der Gesundheit, die bei übermäßigem Genuß von Branntwein auftreten, in erster Linie dem Alkohol und nicht dem Fuselöl zur Last legen.

Die chemische Zusammensetzung der Fuselöle ist je nach ihrer Herkunft verschieden. Sie ist hauptsächlich abhängig von der Art und Beschaffenheit der Rohmaterialien der Gärung, dann aber auch von der Rasse der angewendeten Hefe, von dem Verfahren des Gärbetriebes und der Abscheidung der Fuselöle.

Den Hauptbestandteil aller Fuselöle bildet stets der Amylalkohol, der darin regelmäßig in Mengen von ungefähr 65—80% enthalten ist. Er besteht in allen Fällen aus den beiden Isomeren

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!>CH\cdot CH_2\cdot CH_2OH,\ Kp_{760}\ 131^0 \quad \text{und} \quad \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!>\overset{*}{C}H\cdot CH_2OH,\ Kp_{760}\ 128^0$$

Isobutylcarbinol — d-Amylalkohol

(PASTEUR, *Compt. rend. Acad. Sciences* **41**, 296 [1855]; *Ann. Chim.* **96**, 255 [1855]). Die Mengenverhältnisse, in denen diese beiden Amylalkohole nebeneinander vorkommen, sind je nach dem Ursprung der Fuselöle verschieden. In dem Amylalkohol aus Getreide- und Kartoffelfuselöl, der eine Drehung von $\alpha_D = -1{,}3^0$ bis $-2{,}1^0$ für $l = 2$ aufweist, findet sich ein Gehalt von 13,5—22% an optisch aktivem d-Amylalkohol, in dem Amylalkohol aus Melassefuselöl mit einem Drehungsvermögen von $\alpha_D = -2{,}8^0$ bis $-5{,}6^0$ dagegen entsprechend ein Gehalt von 30—58% d-Amylalkohol (W. MARCKWALD, F. EHRLICH und OTTO).

Neben den Amylalkoholen finden sich in allen Fuselölen regelmäßig die beiden nächst niederen Homologen: Isobutylalkohol $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot OH$, Kp_{760} 108^0 in Mengen von etwa 15—25% und n-Propylalkohol $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$, Kp_{760} 97^0 in Mengen von etwa 4—7%.

Gegenüber diesen vier Alkoholen treten alle anderen Bestandteile der Fuselöle der Quantität nach sehr wesentlich zurück, wenn auch viele von ihnen den charakteristischen Geruch und das eigentümliche Aroma mancher Fuselöle mitbedingen.

Von Alkoholen sind noch gelegentlich in sehr geringen Mengen nachgewiesen n-Butylalkohol, n-Amylalkohol, Hexyl- und Heptylalkohol. Fast in allen Fuselölen finden sich Furfurol und Acetaldehyd. Melassefuselöl ist reich an Aldehyden, wie Isobutyl- und Valeraldehyd, Ammoniak und an Aminen, unter denen auch Derivate des Pyridins, Pyrazins und Piperazins beobachtet sind. Aus allen Fuselölen sind ferner geringe Mengen der verschiedensten Fettsäuren von

der Ameisensäure bis zur Caprinsäure isoliert worden, besonders Essig-, Butter-, Valerian-, Capronsäure u. s. w., teils frei, teils in Form der Äthyl-, Amyl- und Önanthester. Solche esterartige Verbindungen mannigfacher Zusammensetzung sind vor allem im Weinfuselöl enthalten und bedingen zusammen mit anderen Gärprodukten und gewissen Extraktstoffen der Traube die Blume und das Aroma der Weine. Aus Kornfuselöl konnten auch zwei Terpene dargestellt werden, die wesentlich zu dem eigentümlichen Geschmack des Kornbranntweins beitragen. Die rohen Fuselöle aus Rohspiritus enthalten gewöhnlich stets etwas Wasser und Äthylalkohol.

Nach K. WINDISCH (*Arbb. Gesundheitsamt*, VIII, Berlin 1892) sind in 1 *kg* des vom Wasser und Äthylalkohol befreiten Fuselöls enthalten:

	Kartoffel-fuselöl	Korn-fuselöl		Kartoffel-fuselöl	Korn-fuselöl
	g	*g*		*g*	*g*
n-Propylalkohol	68,54	36,9	Hexylalkohol	–	1,33
Isobutylalkohol	243,5	157,6	Furfurol, Basen und Heptylalkohol	–	0,21
Amylalkohol	687,6	798,5	Terpen	–	0,33
Freie Fettsäuren	0,11	1,60	Terpenhydrat	–	0,48
Fettsäureester	0,20	3,05			
Furfurol und Basen	0,05	–			

In einem normalen Kognak, der im Jahre 1883 in der untern Charente gebrannt war, fand E. MORIN (*Compt. rend. Acad. Sciences* **105**, 1019 [1888]; *Journ. Pharmac, Chim.* **17**, 20 [1888]) in 100 *l* auf 50 837 *g* Äthylalkohol:

	g		*g*
Aldehyd	Spuren	Furfurol und Basen	2,19
n-Propylalkohol	27,17	„Ätherisches Weinöl“	7,61
Isobutylalkohol	6,25	Essigsäure	Spuren
Amylalkohol	190,21	Buttersäure	Spuren

Die Entstehung der Fuselöle bei der Gärung, über die früher die verschiedensten Hypothesen aufgestellt waren, ist durch die Arbeiten von Felix EHRLICH jetzt vollständig aufgeklärt (F. EHRLICH, *Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind.* **55**, 539 [1905]; Meraner Naturforscherversammlung **1905**, II, 107; *Biochem. Ztschr.* **1**, 8 [1906]; **2**, 52 [1906]; *B.* **39**, 4072 [1906]; **40**, 1027, 2538 [1907]; J. Versuchs- u. Lehrbrauerei, Berlin, **10**, 515 [1907]; *Landwirtschl. Jahrbch.* **1909**, V, 289; *Chem. Vorträge* **17** [1911]; *Biochem. Ztschr.* **36**, 477 [1911]; F. EHRLICH und PISTSCHIMUKA, *B.* **45**, 1006 [1912]; F. EHRLICH, Mitt. Bresl. Landw. Instit. **6**, 705 [1913]; *Ztschr. angew. Chem.* **27**, 48 [1914]; H. PRINGSHEIM, *Biochem. Ztschr.* **3**, 121 [1907]; **10**, 490 [1908]).

Auf Grund dieser Untersuchungen sind die Hauptbestandteile der Fuselöle als Produkte des normalen Eiweißstoffwechsels der lebenden Hefe anzusehen. Sie bilden sich bei jeder Hefegärung aus den letzten Spaltprodukten des Eiweißes, den Aminosäuren, der Ausgangsmaterialien der Gärung und in geringerem Maße des Eiweißes der Hefe selbst, indem die Hefezellen zum Aufbau ihres Körpereiweißes die in den Nährlösungen befindlichen Aminosäuren aufnehmen und spalten, ihnen den Stickstoff für die Eiweißassimilation entziehen und dabei stickstofffreie Verbindungen nach entsprechender Umwandlung in Form von Alkoholen als unverwertbar für den weiteren Stoffwechsel zurücklassen. Die durch dieser Vorgang im Zellinnern der Hefe entstandenen höheren Alkohole diffundieren dann zusammen mit dem Äthylalkohol durch die Zellmembran in die äußere Gärflüssigkeit, reichern sich hier allmählich an und werden später bei der Destillation zusammen mit dem Spiritus als Fuselöl gewonnen. Die einzelnen höheren homologen Alkohole des Fuselöls bilden sich aus ganz bestimmt konstituierten Aminosäuren, nämlich der optisch inaktive Isoamylalkohol aus 1-Leucin, der optisch aktive d-Amylalkohol aus dem von F. EHRLICH (*B.* **37**, 1809 [1904]; **40**, 2538 [1907]) entdeckten d-Isoleucin, der Isobutylalkohol aus d-Valin, u. zw. unter Wasseranlagerung und gleichzeitiger Abspaltung von Ammoniak und Kohlendioxyd, wie aus den folgenden Gleichungen ersichtlich ist:

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}>CH\cdot CH_2\cdot \overset{*}{C}HNH_2\cdot CO_2H+H_2O=\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}>CH\cdot CH_2\cdot CH_2OH+CO_2+NH_3$$

l-Leucin — Isobutylcarbinol

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_2H_5}>\overset{*}{C}H\cdot \overset{*}{C}HNH_2\cdot CO_2H+H_2O=\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_2H_5}>\overset{*}{C}H\cdot CH_2OH+CO_2+NH_3$$

d-Isoleucin — d-Amylalkohol

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}>CH\cdot \overset{*}{C}HNH_2\cdot CO_2H\quad H_2O=\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}>CH\cdot CH_2OH+CO_2+NH_3$$

d-Valin — Isobutylalkohol.

Die Sternchen (*) zeigen die Lage der asymmetrischen *C*-Atome der einzelnen Verbindungen. Es ist daraus ohne weiteres verständlich, daß nur der Amylalkohol optisch aktiv sein kann, der aus Isoleucin entsteht, der einzigen natürlich vorkommenden Aminosäure, die zwei asymmetrische *C*-Atome besitzt. Der besonders hohe Gehalt des Melassefuselöls an d-Amylalkohol erklärt sich aus dem entsprechend hohen Gehalt der Melasse an d-Isoleucin. Auch andere Bestandteile der Fuselöle bilden sich wahrscheinlich aus gewissen Aminosäuren des Eiweißes. Über die Herkunft des n-Propylalkohols bestehen bisher noch Zweifel, ob er aus einer im Eiweiß bisher nicht aufgefundenen α-Aminobuttersäure oder nicht vielleicht aus dem Zucker hervorgeht.

Das in den obigen Gleichungen bei der „alkoholischen Gärung der Aminosäuren" theoretisch erforderte Ammoniakmolekül ist in den vergorenen Lösungen nicht nachweisbar, da es sofort bei der Spaltung der Aminosäuren durch die gärende Hefe zusammen mit Zucker, der das Kohlenstoffmaterial hierfür liefert, zu unlöslichem Hefeeiweiß aufgebaut wird, also aus der Flüssigkeit verschwindet. Hefepreßsaft oder mit Alkohol-Äther oder Aceton abgetötete Hefe, deren Eiweißstoffwechsel aufgehört hat, ist nicht imstande, Fuselöl zu bilden oder Leucin in Amylalkohol umzuwandeln. Das bei der Gärung von reinem Zucker und reiner Hefe für sich stets in Mengen von etwa 0,4 – 0,7% (auf Äthylalkohol berechnet) auftretende Fuselöl entsteht aus den Leucinen u. s. w. des Hefeeiweißes selbst, das bei schlechter Ernährung der Zellen oder anderen ungünstigen Bedingungen durch ein autolytisches Enzym zu Aminosäuren abgebaut wird, die dann wieder anderen noch frischen Hefezellen zur Nahrung dienen und dabei nach obigem Schema zerlegt werden.

Wie F. EHRLICH zuerst gezeigt hat, kann man die Produktion von Fuselöl, bzw. Amylalkohol, bei der Gärung beträchtlich steigern, wenn man in den zu vergärenden Flüssigkeiten vorher Leucine in Lösung bringt. Den höchsten Gehalt an Fuselöl im Rohspiritus erhält man, wenn man reines Leucin oder Isoleucin mit reinem Zucker in Wasser löst und mit stickstoffarmer Hefe im Überschuß vergären läßt oder nach Zusatz der nötigen anorganischen Salze der Hefe Gelegenheit gibt, in der Zucker-Leucin-Lösung weiter zu wachsen und sich zu vermehren. So wurde z. B. bei der Vergärung von 200 *g* Zucker in 2 *l* Wasser mit 40 *g* Preßhefe Rohspiritus mit folgendem Gehalt an Fuselöl gewonnen:

	Fuselöl
ohne Zusatz von Leucin	0,40%
mit „ „ 3 *g* l-Leucin	2,11%
„ „ „ 4,5 *g* „	2,98%

Bei zweckentsprechender Abmessung der Mengenverhältnisse von Zucker, Hefe und Aminosäure kann man auf diese Weise den Fuselölgehalt im Rohspiritus bis auf etwa 4% treiben und jede beliebige Quantität von Leucinen fast vollständig in Amylalkohole überführen. Auf Zusatz von Leucin ist das schließlich isolierte Fuselöl stets optisch inaktiv, dagegen auf Zusatz von Isoleucin optisch aktiv. Verwendet man aus Eiweiß durch Hydrolyse gewonnenes Leucin, das aus einem wechselnden Gemisch von l-Leucin und d-Isoleucin besteht, so erhält man bei der Vergärung ein entsprechendes Gemenge von Isobutylcarbinol und d-Amylalkohol, das je nach der Herkunft des Eiweißes verschieden zusammengesetzt ist. In Abwesenheit von Zucker und ohne seine gleichzeitige Vergärung vermag auch lebende Hefe nicht,

Leucine in Amylalkohole umzuwandeln. Für die vollständige Umwandlung ist die nebenher verlaufende Vergärung der etwa 10fachen Zuckermenge erforderlich.

Auf die vorstehenden Beobachtungen hat F. EHRLICH ein technisches Verfahren zur Anreicherung von Fuselöl in Brennereimaischen begründet (*D. R. P.* 177 174). Es ist dadurch gekennzeichnet, daß Rohleucin, das aus irgend einem hydrolysierten oder verdauten Eiweiß durch Eindampfen und Krystallisation direkt gewonnen ist, in kohlehydrathaltigen Flüssigkeiten, wie z. B. in den technischen Kartoffel- oder Melassemaischen, gelöst wird, worauf man die Vergärung einleitet. Das Plus an Fuselöl wird aus dem erhaltenen Rohspiritus in üblicher Weise gewonnen. Infolge der Schwierigkeit, größere Mengen möglichst reiner Leucine aus billigem Eiweiß herzustellen, hat sich das Verfahren bisher in der Technik nicht eingeführt.

Die Fuselölbildung wird stark beeinflußt durch die Gegenwart anderer von der Hefe leicht assimilierbarer Stickstoffverbindungen außer Leucin in den gärenden Flüssigkeiten. Sind solche vorhanden, so wird der maximale Umsatz von Leucin in Amylalkohol nicht erreicht, da die Hefe in diesem Falle ihren Stickstoffbedarf für den Eiweißaufbau anderweitig decken kann und eine entsprechende Menge Leucin unberührt läßt. Durch Zusatz von größeren Quantitäten anderer Stickstoffkörper, besonders von Asparagin oder Ammoniumsalzen, läßt sich auch bei Anwesenheit von viel Leucin in gärenden Flüssigkeiten die Fuselölbildung sehr stark (bis auf etwa 0,1 %, auf Alkohol gerechnet) einschränken. Man kann diese Erscheinung auch im praktischen Gärbetrieb zur Erzeugung eines fuselarmen oder fast fuselfreien Rohspiritus direkt aus der Maische verwerten, indem man vor der Gärung Ammonsalze in die Maischen einträgt, wobei es dann nicht mehr nötig ist, die fuselölbildende Aminosäure daraus zu entfernen. Auf Grund dieser von F. EHRLICH angegebenen Verfahren werden in verschiedenen Gegenden Frankreichs den für die Erzeugung von Kognak dienenden Weinmosten Ammonsalze zugesetzt, um fuselfreiere Jungweine zu erhalten, die viel eher reife Destillate mit edlerer Blume ergeben als solche mit viel Amylalkohol.

Zur Umwandlung von Leucin in Amylalkohol während der Zuckergärung sind die meisten Heferassen befähigt. Kahmhefen und andere viel Oxydase enthaltende Hefearten oxydieren den primär gebildeten Amylalkohol zum Teil zu anderen Verbindungen. Esterbildende Hefen, wie Willia anomala und viele Weinhefen, führen Leucin teilweise in angenehm fruchtartig riechende Amylester über (F. EHRLICH). Außer den Hefen sind allerdings in geringerem Maße manche Zucker zu Alkohol vergärenden Pilzarten imstande, Leucin in Amylalkohol umzuwandeln, wie Mucor racemosus, Rhizopus tonkinensis, Monilia candida, Torula Will u. s. w. (H. PRINGSHEIM, *Biochem. Ztschr.* 8, 128 [1908]).

Als Zwischenprodukte der Leucin-Amylalkoholgärung kommen nach NEUBAUER und FROMHERZ (*Ztschr. physiol. Chem.* **70**, 326 [1911]) die Ketosäuren in Betracht. Letztere lassen sich mit Hefe glatt zu den nächst niederen Alkoholen vergären:

$$R \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H \rightarrow R \cdot CO \cdot CO_2H \rightarrow R \cdot CHO \rightarrow R \cdot CH_2 \cdot OH.$$

Die intermediäre Bildung von Aldehyden bei diesen Reaktionen macht das Auftreten von hin und wieder beobachtetem Valeraldehyd und Valeriansäure bei der Gärung erklärlich.

Amylamin kann von den gewöhnlichen Kulturhefen nur in Spuren, dagegen von hautbildenden Hefen, wie Willia anomala Hansen und Kahmhefen, sowie von Oidium lactis vollständig in Amylalkohol übergeführt werden bei gleichzeitigem Abbau von Zucker oder anderen Substanzen, wie Glycerin und Alkohol (F. EHRLICH und PISTSCHIMUKA, *B.* **45**, 1006 [1912]).

Leucin kann auch rein chemisch über das Amylamin in Amylalkohol verwandelt werden nach dem auch für Isoleucin geltenden Schema:

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\!>CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H \rightarrow \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\!>CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2 \rightarrow \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\!>CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH.$$

Zu diesem Zwecke geht man von Leucin aus Eiweiß, d. h. dem Gemisch von Leucin und Is-eucin, aus und spaltet durch trockene Destillation daraus Kohlendioxyd ab, wobei Amylamin als Öl übergeht. Durch Destillation der Leucine im Vakuum kann die Ausbeute an Amin erhöht werden (CH. WERKE BYK, *D. R. P.* 193166). Aus dem Amylamin wird durch Einwirkung von salpetriger Säure Amylalkohol erhalten, den man durch Fraktionieren reinigt. Der gewonnene Amylalkohol zeigt je nach dem Gehalt des ursprünglich angewendeten Leucins an Isoleucin ein verschieden hohes Drehungsvermögen, das von dem verschiedenen Gehalt an d-Amylalkohol herrührt.

Außer in den Fuselölen der Gärung findet sich Amylalkohol in der Natur noch in geringen Mengen in ätherischen Ölen vieler Pflanzen meist in Form von Estern, so im Lavendelöl, im Öl aus Eucalyptus, im Geraniumöl, im Pfefferminzöl. Im römischen Kamillenöl kommt Amylalkohol als Ester der Isobuttersäure, Croton-, Tiglin- und Angelicasäure vor. Isoamylalkohol ist in freier Form auch im Holzöl in kleinen Mengen beobachtet worden. Unter den das Aroma bedingenden ätherischen Ölen vieler Obstfrüchte, wie Birnen, Ananas u. s. w., sind auch Amylester enthalten, besonders in den reifen Früchten der Bananen, die beim Schälen einen deutlichen Geruch nach Amylacetat verbreiten. Derartige natürliche Vorkommen sind bisher nur für den Isoamylalkohol beschrieben worden; doch ist als ziemlich sicher anzunehmen, daß in allen diesen Fällen der Isoamylalkohol immer vom d-Amylalkohol begleitet ist, da beide sehr wahrscheinlich auch in den höheren Pflanzen einem ähnlichen Eiweißstoffwechsel aus den Leucinen wie in der Hefe ihre Entstehung verdanken (F. EHRLICH, *Landwirtschl. Jahrbch.* 3, 323 [1909]).

In den letzten Jahren ist es der *I. G.* gelungen (*B.* 59, 30 und *Chemische Ind.* **1927**, 13), aus Wassergas und geeigneten Katalysatoren höhere Alkohole, wie Isobutyl-, Amyl-, Hexylalkohol u. s. w., herzustellen. Im *F. P.* 598447 (*Chem. Ztrbl.* **1926**, II, 3016) macht G. L. E. PATART eingehende Angaben über die Katalyse eines Gemisches von Kohlenoxyd und Wasserstoff, und die Herstellung der höheren Alkohole. Auch aus Crackgasen lassen sich durch Behandeln mit Schwefelsäure in bekannter Weise, neben Isopropyl- und Butylalkohol, Amylalkohole erhalten (*Chem. Ztrbl.* **1926**, II, 1710, *Chem. Apparatur* **1927**, 106). Dieses letzte Verfahren wird anscheinend von der BARNSDALL CORP. Tiverton, Rhode-Island, Vereinigte Staaten, schon in großem Maßstabe durchgeführt (*Chem.-Ztg.* **1926**, 831).

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß die SHARPLES SOLVENT CORP., Charlest., aus dem Pentan des aus Erdgas gewonnenen Benzins norm. Amylalkohol herstellt. Das Pentan wird unter besonderen Bedingungen mit Chlor in Amylchlorid verwandelt und dieses verseift bzw. mit Natriumacetat in Amylacetat verwandelt (*Chem. metallurg. Engin.* 34, 276 sowie *Chem.-Ztg.* **1927**, 578, 835 und *Chemische Ind.* **1927**, 1117). Das Produkt kommt als Pentasol *Kp* 116–136° mit einem Gehalt von 25% n-Amylalkohol in den Handel.

Die Eigenschaften des Amylalkohols und seiner Derivate sind in der älteren Literatur und häufig auch bis in die neueste Zeit an dem Gärungs-Amylalkohol, d. h. an dem Gemisch von Isobutylcarbinol und d-Amylalkohol, studiert worden. Da dieses Gemisch aber je nach der Herkunft des Fuselöls anders zusammengesetzt ist, so erklären sich daraus die mitunter recht widerspruchsvollen Angaben über die einzelnen Komponenten. Eine genaue Kenntnis der beiden Amylalkohole war erst möglich, nachdem man den d-Amylalkohol vollkommen rein abgeschieden und seine Eigenschaften, besonders sein Drehungsvermögen festgelegt hatte (vgl. besonders W. MARCKWALD, *B.* **34**, 479, 485 [1901]; **35**, 1595 [1902]; **37**, 1038 [1904]).

Isoamylalkohol (Isobutylcarbinol) $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. Wasserhelle Flüssigkeit von charakteristischem, hustenerregendem Geruch. Kp_{765} 131°; $Kp_{14,2}$ 46,8°. Erstarrt bei –134°. *Schmelzp.* –117,2°. D_4^{20} 0,823. Löst sich bei 13,5° in 50 Tl. Wasser. 1 *l* Wasser löst 32,84 cm^3 Isoamylalkohol, 1 *l* Isoamylalkohol löst 22,14 cm^3 Wasser. Synthetisch aus dem Isobutylalkohol dargestellt über das Jodid und Cyanid. Die aus dem Cyanid durch Verseifen erhaltene Isovaleriansäure wurde zum entsprechenden Alkohol reduziert. Einfacher ist die synthetische Gewinnung aus Isobutylmagnesiumbromid mit Trioxymethylen nach GRIGNARD. Durch Oxydation wird Isoamylalkohol in optisch inaktive Isovaleriansäure $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ übergeführt. Stark giftig. Nach RICHARDSON hat Isoamylalkohol von den Alkoholen der Reihe Methyl bis Amyl auf Bakterien die stärkste keimtötende und entwicklungshemmende Wirkung. Der Dampf von Isoamylalkohol und auch sein bloßer Geruch bewirken beim Menschen schwere Störungen, die denen der Fuselölvergiftung ähnlich sind (ABDERHALDEN, Biochem. Handlexikon I_1, 448). Nach A. VANDEVELDE besitzen 12,52 *g* Amylalkohol dieselbe Giftigkeitskraft gegenüber Menschenblut wie 100 *g* absoluter Äthylalkohol (*Biochem. Ztschr.* **1**, 5 [1906]).

Amylalkohol (Methyläthylcarbincarbinol) $(CH_3)(C_2H_5)\overset{*}{C}H \cdot CH_2 \cdot OH$. Wasserhelle klare Flüssigkeit. Ihr Geruch, der sonst dem des Isoamylalkohols ähnlich ist,

reizt nicht zum Husten, scheint aber stärker betäubend als ersterer zu wirken. Kp_{760} 128°. D_4^{20} 0,816. Die Verbindung ist optisch aktiv, das asymmetrische C-Atom befindet sich an der mit * bezeichneten Stelle. Der d-Amylalkohol dreht links, sein spezifisches Drehungsvermögen beträgt $[\alpha]_D^{20°} = -5{,}90°$. d-Amylalkohol wird er genannt wegen seiner genetischen Beziehungen zum d-Isoleucin und zur d-Valeriansäure. In letztere, die d-Methyläthylessigsäure $(CH_3)(C_2H_5)\overset{*}{C}H \cdot CO_2H$, ist der d-Amylalkohol durch Oxydation überführbar. Durch Erhitzen im Rohr oberhalb 200° wird der d-Amylalkohol partiell racemisiert. Vollständige Racemisierung tritt beim Erhitzen des Natrium-d-amylats über 200° ein. Die aus dem d-Amylalkohol hergestellten Derivate und Verbindungen sind im Gegensatz zu denen des Isoamylalkohols optisch aktiv.

Von den Verbindungen der beiden Amylalkohole besitzen die Ester und unter ihnen besonders das Amylacetat besonderes technisches Interesse. Sie werden, wie alle technischen Amylprodukte, gewöhnlich direkt aus der Amylalkoholfraktion der Fuselöle dargestellt und besitzen dementsprechend je nach der Herkunft und Behandlung der Fuselöle einen verschiedenen Gehalt an Isoamyl- und d-Amylester.

Für den qualitativen Nachweis von Fuselöl, bzw. Amylalkohol, im Rohsprit oder im Branntwein ist die Geruchsprobe die einfachste. Man kann sie in der Weise anstellen, daß man einige Kubikzentimeter des zu untersuchenden Spiritus zwischen den Handflächen verreibt, wobei der Äthylalkohol schnell verdunstet und sich ein etwaiger Fuselgehalt durch den charakteristischen Geruch bald deutlich bemerkbar macht. Das Verdunsten des Alkohols kann auch durch Ausschwenken in einem großen Becherglase vorgenommen werden. Von Farbreaktionen ist die von KOMAROWSKY (*Chem.-Ztg.* **27**, 807, *Chem. Ztrlbl.* **1903**, II, 742) angegebene unter Verwendung von Salicylaldehyd als Reagens am brauchbarsten. 10 cm^3 des zu untersuchenden Sprits werden mit 1 cm^3 einer Lösung von Salicylaldehyd (1 : 100 reinem Alkohol) und 20 cm^3 *konz.* Schwefelsäure versetzt. Schon bei einem Gehalt an Alkoholen des Fuselöls von 0,01% tritt sehr bald eine deutliche granatrote Färbung auf.

Die quantitative Bestimmung des Fuselöls bzw. seiner Hauptbestandteile kann bei Anwesenheit größerer Mengen direkt durch Zerlegung des Gemisches mittels der Destillation in die einzelnen Fraktionen und Wägung derselben erfolgen. Zu diesem Zweck wird das Gemenge der Alkohole zunächst mit Pottasche oder geglühtem Natriumsulfat scharf getrocknet und unter Verwendung eines vielkugeligen Fraktionieraufsatzes fraktioniert. Der beim Abdestillieren bis zu 125° verbleibende Rückstand oder besser noch die zwischen 128–132° übergehende Fraktion wird als Amylalkohol angesehen. Zur genaueren Identifizierung können aus den einzelnen Fraktionen die Jodide bereitet und ihr *Kp* und Jodgehalt festgestellt werden. Auch kann man ev. aus den Alkoholen durch Oxydation die entsprechenden Fettsäuren darstellen und ihre Calcium- oder Silbersalze analysieren.

Für die genauere Bestimmung des Fuselöls im Branntwein wird in der Gärpraxis und bei Steuer- und Zolluntersuchungen am meisten die ROESE-HERZFELDsche Methode angewendet. Das Verfahren beruht darauf, daß Chloroform einem Gemisch von 30%igem Alkohol und Fuselöl letzteres beim Schütteln entzieht, wodurch das Volumen des Chloroforms eine Vermehrung erfährt. Zu diesem Zweck wird in einem besonders konstruierten und kalibrierten Glasgefäß eine bestimmte Menge Chloroform mit 100 cm^3 des auf 30 *Vol.-%* verdünnten zu untersuchenden Alkohols durchgeschüttelt und die Zunahme der Chloroformschicht, deren Absitzen man durch Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure erleichtert, abgelesen. Eine Tabelle zeigt an, welcher Fuselölgehalt einer bestimmten Volumenvermehrung entspricht (*Arbb. Gesundheitsamt,* SELL **4**, 109; WINDISCH, **5**, 373; Tabellen **4**, 216–218. – Anweisung zur Bestimmung des Gehalts der Branntweine an Nebenerzeugnissen der Gärung und Destillation. Ztrbl. f. d. Deutsche Reich **95**. 305 [1895]. — Alkoholermittlungsordnung, Berlin, J. SPRINGER **1900**, 15.). Die Methode besitzt verschiedene Mängel und ist nur für relative Werte brauchbar (F. EHRLICH, *B.* **40**, 1031 [1907]; H. PRINGSHEIM, *Biochem. Ztschr.* **3**, 233 [1907]).

Außer diesen Methoden ist nur noch das Verfahren von E. BECKMANN von Bedeutung (*Ztschr. Unters. Nahrung-Genußmittel* **10**, 143 [1905]; H. PRINGSHEIM in ABDERHALDENS Handb. der biochem. Arbeitsmethoden II, 11). Es beruht auf der Abscheidung der höheren Alkohole vom Äthylalkohol durch Ausschütteln der mit Chlorcalcium gesättigten Lösung mit Tetrachlorkohlenstoff, Überführung der höheren Alkohole in die Nitrite und Bestimmung ihres Gehalts durch Titration der aus den Nitriten freigemachten salpetrigen Säure mit Permanganat. Die Fehlergrenze der Methode beträgt im Maximum ± 10% (s. auch KOMAROWSKY, *Chem.-Ztg.* **27**, 1086; *Chem. Ztrlbl.* **1903**, II, 1396).

Die Bestimmung des Fuselöls oder der Amylalkohole auf ihren Gehalt an d-Amylalkohol geschieht durch Ermittlung ihres optischen Drehungsvermögens und entsprechende Umrechnung.

In der chemischen Technik finden die Fuselöle eine sehr ausgedehnte und mannigfache Verwendung zur Darstellung der Alkohole und ihrer verschiedenen Verbindungen, besonders der Ester. Amylalkohol als solcher und namentlich in Form des Amylacetats ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für viele Harze, Fette, Öle, das besser löst als Äthylalkohol, in vielen Zweigen der chemischen Industrie daher fast unentbehrlich ist, so unter anderem in der Nitrocelluloseindustrie. Neuerdings

wird der Amylalkohol als Lösungsmittel vielfach durch synthetische Öle von ähnlichem *Kp.* aus Kohle- oder Erdölprodukten ersetzt. Aus Amylacetat (Birnöl, s. Essigsäure) und einer Reihe von Fettsäureestern des Amylalkohols in verschiedener Mischung werden die Fruchtäther und Fruchtessenzen bereitet, die bei der Fabrikation von Bonbons, Limonaden, Fruchtgelees, Likören u. s. w. eine große Rolle spielen. Amylacetat wird ferner noch zur Herstellung von bestimmten Lacken (Zaponlacke, s. Lacke) und als Leuchtmittel zur Speisung der HEFNER-Lampe für photometrische Zwecke benutzt. Amylnitrit findet in der Medizin Anwendung, ebenso der tertiäre Amylalkohol (Amylenhydrat) als Hypnoticum in Dosen von 2–4 *g*.

Wirtschaftliches. Entsprechend dem Rückgang der Spirituserzeugung in den Brennereien hat auch die Produktion von Fuselöl bzw. Amylalkohol in den letzten Jahren erheblich abgenommen. Während aus Kartoffel-, Melasse- und Hefebrennereien in Deutschland im Betriebsjahre 1910 11 schätzungsweise 10000 *dz* Fuselöle gewonnen wurden, beträgt 1925 26 auf Grund von statistischen Erhebungen der Spritfabriken die Gesamtproduktion an Fuselölen höchstens 4000 *dz*. *Felix Ehrlich.*

Amylacetat s. Essigsäure.

Amyläther, Diisoamyläther, Amyloxyd, $C_5H_{11} \cdot O \cdot C_5H_{11}$, entsteht in beträchtlicher Menge, wenn man Amylalkohol mit 10% Amyljodid im Autoklaven auf 200° erhitzt. Er riecht angenehm birnenartig. *Kp* 172,5–173°; D^{15} 0,78073.

Darstellung. G. SCHRÖTER und W. SONDAG, *D. R. P.* 200150; *B.* **41**, 1922, 1924 [1908]; vgl. J. B. SENDERENS, *Compt. rend. Acad. Sciences* **176**, 813 [1923]; **179**, 1015 [1924]. Man mischt 10 *kg* Amylalkohol (*Kp* 128–132°) mit 1 *kg* Schwefelsäure (96%) und erhitzt zum schwachen Sieden. Nach kurzer Zeit beginnen Wasser, Amylalkohol und Amyläther abzudestillieren. Die beiden letzten Verbindungen kann man in den Destillationsapparat zurückgeben. Die Temperatur steigt langsam auf 140–145°. Höhere Erhitzung soll man vermeiden, weil sich sonst schweflige Säure und Amylen bilden. Nach 7h kühlt man auf 100° ab und destilliert mit Dampf. Der Amyläther geht zuletzt über. Bei der Fraktionierung gewinnt man 6,5 *kg* vom *Kp* 168–172°.

Findet Verwendung zum Extrahieren von Fett- und Riechstoffen, Alkaloiden u. s. w. sowie zur Herstellung von Lacken. G. *Cohn.*

Amylnitrit, Isoamylnitrit, $C_5H_{11} \cdot O \cdot NO$, ist eine gelbliche Flüssigkeit von fruchtartigem Geruch. *Kp* 97–98°; D^{15} 0,880. Die Reaktion ist neutral oder schwach sauer. Angezündet, verbrennt die Verbindung mit leuchtender Flamme. Sie muß vor Licht geschützt aufbewahrt werden.

Eine *konz.* wässerige Lösung von 35 Tl. Natriumnitrit wird mit 44 Tl. Amylalkohol versetzt und auf 0° abgekühlt. Unter sehr energischem Rühren läßt man 43 *Vol.-Tl.* Salzsäure (*D* 1,19) zutropfen, indem man durch äußere Kühlung die angegebene Temperatur innehält. Das abgeschiedene Öl wird gewaschen, getrocknet und destilliert. Ausbeute 52 Tl. vom *Kp* 94–98° (O. N. WITT, *B.* **19**, 915 [1886]).

Amylnitrit dient zur Gewinnung von Diazo- und Isonitrosoverbindungen. Bei der Einwirkung auf Hydrazinhydrat und Alkali in alkoholischer Lösung erhält man Alkaliazid (STOLLÉ, *D. R. P.* 205683). Da es Pulsbeschleunigung und Erniedrigung des Blutdruckes bewirkt, so wird es bei Epilepsie, Asthma, Angina pectoris u. s. w. therapeutisch angewendet. Auch hat man es als Zusatz zum Narkoseäther empfohlen (F. WINKLER, C. **1922**, III, 291). *G. Cohn.*

Amyloform (PHARM. INSTITUT L. W. GANS, Frankfurt a. M.), das Einwirkungsprodukt von Formaldehyd auf Stärke, ein weißes, beim Erwärmen mit verdünnten Säuren oder Alkalien, ebenso in den Wundsekreten Formaldehyd abgebendes Pulver; wenig mehr als Streupulver benutzt. *Dohrn.*

Anästhesin *(I. G.)*, p-Aminobenzoesäureäthylester, entsteht als salzsaures Salz beim Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung von p-Aminobenzoesäure oder durch Reduktion des p-Nitrobenzoesäureäthylesters. Weißes, geruchloses, kleinkrystallinisches Pulver; *Schmelzp.* 90–91°. Schwer löslich in kaltem, leichter in warmem Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, auch in fetten Ölen. Bereits 1890 von RITSERT dargestellt, wurde Anästhesin 1902 als lokales Anaestheticum in die Therapie eingeführt; Anwendung innerlich 0,3–0,5 *g*) gegen Hyperästhesie des Magens; in Form von Pastillen und Bonbons

$CO_2 \cdot C_2H_5$ (Benzolring, para) NH_2

gegen Hustenreiz und Schluckbeschwerden; äußerlich als 5—20%ige Salbe oder als Streupulver. Das leichter wasserlösliche phenolsulfosaure Anästhesin heißt Subcutin. Anästheform ist dijodphenol-p-sulfosaures Anästhesin. Weiße, geruchlose Krystalle, von bitterem Geschmack, leicht löslich in Alkalien, sehr schwer löslich in Wasser. *Schmelzp.* 225°. Läßt sich im Gegensatz zu Anästhesin sterilisieren. Das Propäsin ist der Propylester und das Cycloform der Isobutylester der p-Aminobenzoesäure. Vgl. Cycloform. *Dohrn.*

Anästhin, Anästhol, Anästhyl sind Mischungen von Methyl- und Äthylchlorid in verschiedenen Verhältnissen, als Kälteanaesthetica zumal in der Zahnheilkunde empfohlen. *Dohrn.*

Anethol s. Riechstoffe.

Anhydride nennt man Verbindungen, die sich aus anorganischen oder organischen Säuren durch Abspaltung von Wasser bilden. Anorganische Säureanhydride entstehen bei der Verbrennung einiger Elemente an der Luft oder im Sauerstoff, so aus Kohlenstoff Kohlenstoffdioxyd oder Kohlensäure CO_2, das Anhydrid der in freiem Zustande nicht beständigen Säure CO_3H_2, die nur in Form ihrer Salze haltbar ist. Das gleiche gilt für die Schwefelderivate SO_2 und schweflige Säure H_2SO_3. Andere anorganische Anhydride sind wieder außerordentlich hygroskopisch und gehen schon an feuchter Luft in die beständigen Säuren über, so Schwefelsäureanhydrid SO_3, Phosphorpentoxyd P_2O_5 u. s. w.

Organische Säureanhydride leiten sich von ein- oder mehrwertigen Säuren ab; im ersteren Falle sind sie aus 2 *Mol.* Säure zusammengesetzt, z. B. Essigsäureanhydrid $CH_3 \cdot CO—O—CO \cdot CH_3$; letztere können intramolekular entstehen, wenn bei der Abspaltung von 1 *Mol.* Wasser die Schließung eines 5- oder 6gliedrigen Ringes möglich ist (andere Ringschlüsse erfolgen selten), z. B.:

$CH_2—CO$, $CH_2—CO$ >O — Bernsteinsäureanhydrid

C_6H_4 <CO, CO> O — Phthalsäureanhydrid

Die organischen Säureanhydride können durch Einwirkung von Säurechloriden auf die Alkalisalze der Säuren gewonnen werden:

$$CH_3 \cdot COCl + CH_3 \cdot CO \cdot ONa = CH_3 \cdot CO \cdot O . CO \cdot CH_3 + NaCl$$

oder aus Säurechloriden und Pyridin und Wasser.

Die Säureanhydride geben leicht Additionsreaktionen; so addieren sie Wasser unter Bildung von Säuren; aus den Anhydriden zweiwertiger Säuren entsteht bei Einwirkung von Alkoholen der saure Ester, von Ammoniak das Halbamid, während Anhydride einwertiger Säuren je 1 *Mol.* Säure und Ester bzw. Säure und Amid liefern. Anhydride dienen in der organisch-chemischen Technik teils zur Einführung von Acylresten, wie z. B. Essigsäureanhydrid, teils als Farbstoffzwischenprodukte, wie z. B. Phthalsäureanhydrid. *G. Cohn (F. Sachs †).*

Anilin, Aminobenzol, wurde von Unverdorben im Jahre 1826 bei der Destillation des Indigos gewonnen und als Krystallin bezeichnet. Im Jahre 1834 wurde es von Runge aus dem Steinkohlenteer isoliert und Kyanol genannt. Der Name Anilin (Anil ist eine spanische Bezeichnung des Indigos, während Nila im Indischen Blau bedeutet) wurde von Fritzsche im Jahre 1840 für das Einwirkungsprodukt von Ätzalkalien auf Indigo eingeführt. Erdmann wies im Jahre 1834 nach, daß dieses Produkt identisch ist mit dem von Unverdorben aus dem Indigo hergestellten. Zinin zeigte im Jahre 1842, daß durch Reduktion von Nitrobenzol mit Schwefelammonium Benzidam entsteht. Dieses ist, wie Fritzsche nachwies, identisch mit dem Anilin von Runge. Ein Jahr später endlich konnte A. W. Hofmann zeigen, daß alle obenerwähnten Produkte

$C_6H_5—NH_2$

untereinander identisch sind. Zur Geschichte des Anilins vgl. SCHLENK, Die Entdeckung des Anilins vor 100 Jahren. *Ztschr. angew. Chem.* **39**, 757 [1926]; VOLZ, 100 Jahre Anilin. Ztschr. f. d. ges. Textilindustrie **29**, 290 [1926].

Technische Herstellung.

Als Ausgangsmaterial für die technische Herstellung des Anilins kommt ausschließlich Nitrobenzol (s. Benzol) in Betracht, das nach dem Vorschlage von BRIMMEYER mit Eisen und Salzsäure reduziert wird. Die hierfür nöt.ge Menge Salzsäure beträgt ungefähr $\frac{1}{40}$ der nach I berechneten Menge.

$$\text{I. } C_6H_5 \cdot NO_2 + 3\,Fe + 6\,HCl = C_6H_5 \cdot NH_2 + 3\,FeCl_2 + 2\,H_2O;$$
$$\text{II. } 4\,C_6H_5 \cdot NO_2 + 24\,FeCl_2 + 4\,H_2O = 4\,C_6H_5 \cdot NH_2 + 12\,Fe_2Cl_4O;$$
$$\text{III. } 12\,Fe_2Cl_4O + 9\,Fe = 3\,Fe_3O_4 + 24\,FeCl_2.$$

Über den wirklichen Reaktionsmechanismus, über den noch keine Einstimmigkeit herrscht, vgl. O. N. WITT, *Chemische Ind.* **10**, 218; WOHL, *B.* **27**, 1436, 1815 [1894]; RAIKOW, *Ztschr. angew. Chem.* **29**, 196, 239 [1916]. R. E. LYONS und L. T. SMITH haben gezeigt (*B.* **60**, 173 [1927]), daß die Reduktion von Nitrobenzol auch mit Eisen und Ferrichlorid oder Natriumchlorid quantitativ durchgeführt werden kann.

Zur technischen Ausführung der Reduktion dient ein Apparat, dessen Anordnung aus Abb. 161 ersichtlich ist. Er enthält einen gußeisernen Reduktionskessel, der mit einem Rührer versehen ist. Hervorzuheben sind die auswechselbaren gußeisernen Platten *C*, mit denen der untere Teil sowie der Boden zum Schutze gegen eine zu rasche Abnutzung durch die abschleifende Wirkung der Bohrspäne ausgefüttert sind.

Bei den Apparaten, welche in den deutschen Fabriken gewöhnlich gebraucht werden, ist der Reduktionskessel nicht aus einem Stück, sondern aus 3 Teilen zusammengesetzt, wobei der untere Teil zudem noch mit Steinen ausgekleidet ist, um auch die korrodierende Wirkung der Salzsäure auf das Eisen zu verhindern. Der

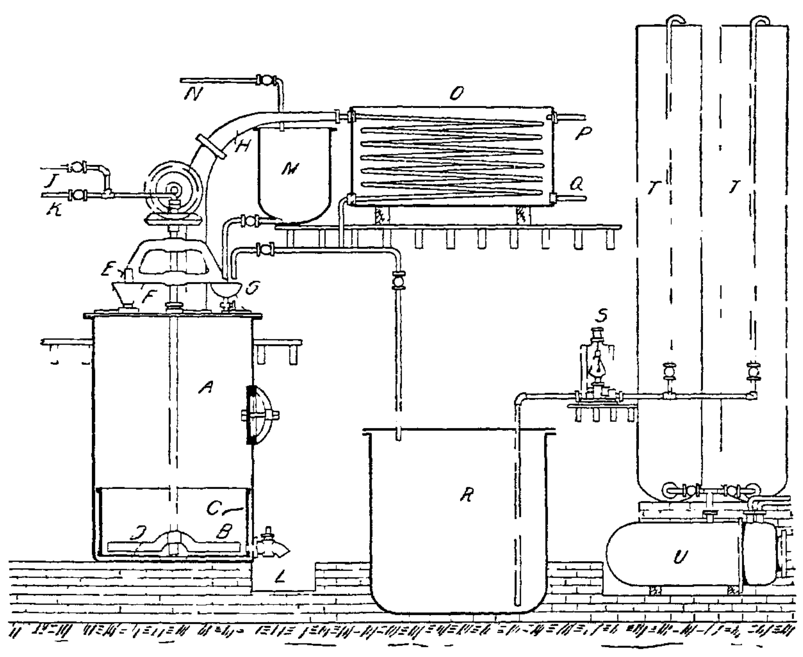


Abb. 161. Anilinölanlage.

A Reduktionskessel; *B* Rührflügel; *C* Gußeiserne Seitenplatten; *D* Gußeiserner Boden; *E* Holzstöpsel; *F* Einfülltrichter; *G* Nitrobenzolzufluß; *H* Kühlerrohr; *J* Zuleitung für reinen Dampf; *K* Zuleitung für anilinhaltigen Dampf; *L* Abflußrinne für Eisenschlamm; *M* Gefäß für Nitrobenzol; *N* Nitrobenzolleitung; *O* Kühler; *P* Kühlwasserabfluß; *Q* Kühlwasserzufluß; *R* Vorlage; *S* Dampfpumpe; *T* Absatzröhren; *U* Montejus.

Reduktionsapparat faßt etwa 3000 *l*. Der zum Erhitzen erforderliche Dampf wird durch die hohle Achse des Rührwerkes eingeleitet und strömt am äußersten Ende bei den Rührflügeln wieder aus. Zur Reduktion dienen ausschließlich reine, ölfreie gußeiserne Bohr- oder Drehspäne (Stahlspäne sind nicht zu verwenden), die auf Desintegratoren gemahlen werden.

Die weitere Arbeitsweise variiert in den verschiedenen Fabriken. Meist wird aus der erforderlichen Salzsäure, dem Wasser und einem Teile des Eisens eine Eisenchlorürlösung erzeugt, in welche nach und nach das Nitrobenzol und die Hauptmenge des Eisens eingetragen wird. Man behält auf diese Weise die Herrschaft über die Reaktion in der Hand. Will man den bei der Bildung der Eisenchlorürlösung frei werdenden Wasserstoff nicht preisgeben, so kann man schon in diesem Stadium mit dem Einfließenlassen des Nitrobenzols beginnen.

Zum Beispiel werden in den Reduzierkessel 50,8 *kg* gemahlene Eisenspäne, 45,5 *l* Salzsäure und etwa 27,3 *l* Wasser durch den Fülltrichter *F* eingetragen und Dampf eingeleitet. Zu gleicher Zeit läßt man aus dem Vorratsgefäß *M* 453,5 *kg* Nitrobenzol in dünnem Strahle durch den Trichter *G* in den Apparat fließen. Der hölzerne Zapfen *E* im Trichter *F* wird fest eingesetzt und der Raum zwischen Zapfen und Trichter mit Eisenspänen gefüllt. Bei richtiger Handhabung des Zapfens können die Eisenspäne nach Bedarf in den Reaktionsraum hinabbefördert werden, ohne daß nennenswerte Mengen der Dämpfe entweichen. Die Reaktion geht nun vor sich. Die entwickelten Dämpfe werden im Kühler *O* verdichtet; ihr Kondensat läuft nach entsprechender Hahnstellung bei *G* wieder in den Reduzierkessel, zusammen mit dem frischen Nitrobenzol zurück. Der Zusatz der Eisenspäne und des Nitrobenzols ist derart zu regeln, daß die Reaktion nicht zu stürmisch wird und die Menge des bei *G* wieder zurückfließenden Kondensats annähernd konstant bleibt. Wird die Reaktion zu heftig, so entstehen Verluste durch Bildung von Benzol. Vermindert sich die Menge des bei *G* zufließenden Kondensats, so erfolgt die Hinzugabe der Eisenspäne und des Nitrobenzols entsprechend rascher. Die Reduktion dauert annähernd 10^h und erfordert im ganzen ungefähr 500 *kg* Eisenspäne. Kommt nach Zusatz des Eisens die Reaktion zum Stillstand, so wird noch einige Zeit am Rückflußkühler zum Sieden erwärmt. Man erkennt die Beendigung der Reduktion daran, daß eine gezogene Probe des Destillats, das anfangs gelb war, völlig farblos ist. Ist dieser Punkt erreicht, so werden größere Dampfmengen eingeleitet und das gebildete Anilin ev. abgetrieben. Die Dämpfe werden wieder im Kühler *O* verdichtet, das Destillat aber wird im Vorratskessel *R* aufgefangen. Man pumpt nun das Anilin in die Absetzröhren *T*, worin es 48^h sich selbst überlassen bleibt. Da Wasser bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr 3% Anilin löst, so benutzt man zum Abtreiben des Anilins ganz allgemein eigene Dampfkessel, die mit Anilinwasser gespeist werden[1]. Das Abtreiben des Anilins aus dem Reduzierkessel dauert ungefähr 8^h. Erst in der letzten Stunde wird Dampf aus reinem Wasser hierzu verwendet. Bei Beendigung dieser Operation ist das in dem Reduktionskessel kondensierte Wasser völlig rein und kann zum Ausspülen des Eisenoxyds in die Rinne *L* benutzt werden. Die Eisenrückstände werden nach dem Trocknen entweder auf Eisenvitriol verarbeitet oder verhüttet. Sie dienen auch zur Herstellung von Gasreinigungsmasse, von Kunststeinen oder als billige schwarze Mineralfarbe.

Das Anilinöl, das sich in dem Scheidegefäß *T* abgesetzt hat, wird in den Montejus *U* abgelassen, von wo aus es in den Vorratskessel für rohes Anilin gepreßt wird. Das im Scheidegefäß *T* abgeschiedene Wasser dient zur Speisung des Dampfkessels, der den zur Reduktion des Nitrobenzols und zur Abtreibung des Anilins nötigen Dampf liefert.

Zur endgültigen Reinigung wird das Rohanilin im Vakuum destilliert. Die

[1] *t. Meer* extrahiert das Anilinwasser mit Nitrobenzol (*D. R. P.* 282 531) und gibt das Anilin-Nitrobenzol-Gemisch wieder in den Reduzierkessel.

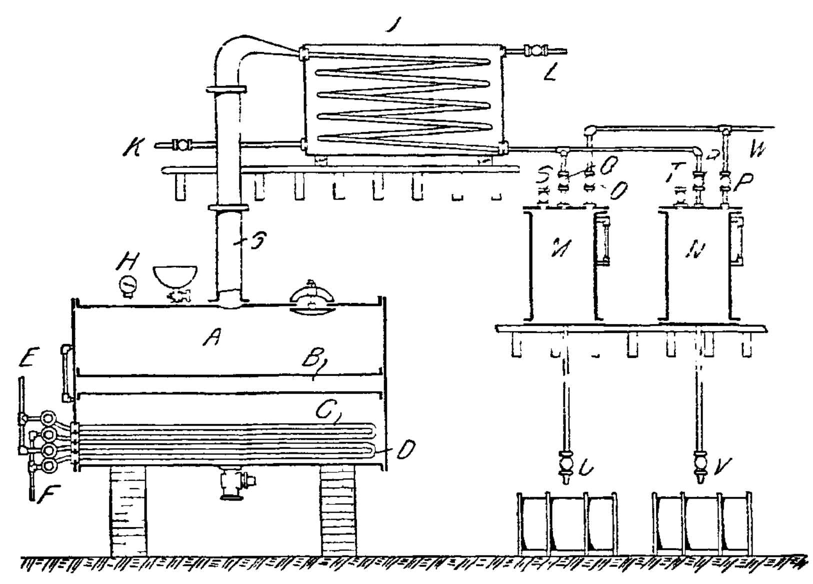


Abb. 162. Vakuumdestillationsapparat für Anilinöl.

A Vakuumkessel mit Mannloch und Einführungshähnen; *B* innere hohle Stützen; *C, D* Heißwasserröhren; *E* Eintritt des überhitzten Wassers; *F* Austritt des überhitzten Wassers; *G* Kolonne; *H* Manometer; *J* Kühler; *K* Kühlwasserzutritt; *L* Kühlwasseraustritt; *M* u. *N* Reservoire fur das destillierte Anilin, die abwechselnd eingeschaltet werden, um die Destillation nicht zu unterbrechen; *O* u. *P* Hähne zur Vakuumleitung; *Q* u. *R* Hähne; *S* u. *T* Lufteinlaßhähne; *U* u. *V* Ablaufhähne für das Anilin; *W* Vakuumleitung.

Anordnung des hierfür gebräuchlichen Apparates ist aus Abb. 162 ersichtlich. Der Apparat ist aus Gußeisen und hat ein Fassungsvermögen von etwa 18000 *l*, so daß etwa 15000 *kg* Anilin daraus auf einmal destilliert werden können. Er wird durch Wasser von 170° geheizt, welches die schmiedeeisernen Dampfröhren *C* durchströmt. Das auf dem Kessel sitzende Ableitungsrohr ist aus Gußeisen und oben an drei parallel geschaltete Kühler aus Kupferspiralen angeschlossen, die nebeneinander in einem schmiedeeisernen Behälter stehen. Das Destillat fließt den beiden Vorlagen *M* und *N* zu, welche ihrerseits durch das Rohr *W* mit der Saugpumpe verbunden sind.

Die Anordnung der beiden Vorlagen gestattet ein kontinuierliches Arbeiten in der Weise, daß, wenn die eine gefüllt ist, was leicht am Schauglas zu ersehen ist, diese durch Hahnstellung ausgeschaltet und die 2. Vorlage benutzt wird. Der Inhalt der 1. Vorlage kann jetzt abgezogen werden, ohne daß das Vakuum aufgehoben zu werden braucht.

Zur Ausführung der Destillation wird der Apparat mit Rohanilin beschickt und der Dampf eingelassen. Die 1. Fraktion (ungefähr 7% des Destillats) besteht aus Anilinöl und Wasser und wird zur Trennung in den in Abb. 161 beschriebenen Scheideapparat *T* gegeben. Die folgende Fraktion ist das sog. helle Anilin. Sie besteht aus Anilinöl neben einer kleinen Menge Benzol. Bei sorgfältig ausgeführter Reduktion des Nitrobenzols darf diese 2. Fraktion nur 4% des Destillats betragen. Diese 2. Fraktion wird von verschiedenen Operationen gesammelt, abermals destilliert und hierauf in Benzol und Anilin getrennt. Die 3. Fraktion endlich liefert das reine, helle, wasserklare Anilin des Handels. Der Nachlauf beträgt ungefähr 5% des Gesamtdestillats und liefert seinerseits bei wiederholter Destillation 80% reines Anilin.

Nach vorstehender Methode geben 100 Tl. Benzol 110,85 Tl. Anilin, während die Theorie 119,2 Tl. verlangt. Jedoch ist hierbei auch berücksichtigt, daß 100 Tl. reines Benzol nur 154,5 Tl. Nitrobenzol anstatt 157,7 Tl. liefern.

Was die anderen Herstellungsmethoden für Anilin betrifft, so sind in erster Linie die Verfahren zu erwähnen, die Nitrobenzol auf elektrolytischem Wege reduzieren. Diese sind in den *D. R. P.* 116942, 117007, 127815, 130742 und 131404

von *Boehringer* beschrieben, werden aber technisch nicht ausgenutzt, da sie mit der Eisenreduktionsmethode nicht konkurrieren können. Eine hübsche Methode ist im *D. R. P.* 144 809 von J. KUNZ in Basel niedergelegt, die darin besteht, daß man zur Reduktion des Nitrobenzols Natriumdisulfid benutzt:

$$C_6H_5 \cdot NO_2 + Na_2S_2 - H_2O = C_6H_5 \cdot NH_2 - Na_2S_2O_3$$

Das Verfahren gibt recht gute Ausbeuten an Anilin und läßt aus der wässerigen Lauge noch reines Natriumthiosulfat gewinnen. Jedoch stellt sich auch dieses Verfahren trotz seiner Vorzüge erheblich teurer als der eben geschilderte technische Prozeß.

Dagegen kann es keinem Zweifel unterliegen, daß das jetzt übliche Verfahren zur technischen Gewinnung von Anilin in naher Zukunft von einem andern Verfahren abgelöst werden wird, nämlich durch die Reduktion des Nitrobenzols mit Wasserstoff, Wassergas, Kokereigas, ev. Kohlenoxyd, u. zw. mit Hilfe von Katalysatoren. Der Prozeß wurde zuerst von SENDERENS, D'ANDOQUE DE SÉRIÈGE und CHETDEBIEN im *D. R. P.* 139 457 beschrieben. Die Erfinder arbeiten mit Wassergas bei 300–400° und verwenden Nickel als Katalysator. An der Ausarbeitung des Verfahrens wird bis zur Gegenwart in intensivster Weise gearbeitet, und die verschiedensten Katalysatoren werden empfohlen. Wir führen die wichtigsten diesbezüglichen Patente an. *BASF, D. R. P.* 263 396; *t. Meer, D. R. P.* 273 322; V. GIRSEWALD, *D. R. P.* 281 100; *M. L. B., D. R. P.* 282 492; *BASF, D. R. P.* 282 568, 283 449, 328 339; A. BROCHET, *D. R. P.* 329 773; *BASF, D. R. P.* 331 303; V. GIRSEWALD, *D. R. P.* 343 324; *Bayer, D. R. P.* 388 185; TETRALIN G. M. B. H., Berlin, *D. R. P.* 406 064; *I. G., D. R. P.* 429 102, 436 820; vgl. *D. R. P.* 352 439; N. V. HANDELSONDERNEMING „FEYNALD", Rotterdam, *D. R. P.* 434 211; vgl. auch O. W. BROWN und C. O. HENKE, *Journ. physical. Chem.* **26**, 161, 272; *Chem. Ztrbl.* **1922**, I, 1138; III, 430.

Eigenschaften. Das über Zinkstaub oder im Vakuum destillierte Anilin ist ein farbloses Öl von D_4 1,0342, D_{15} 1,0254, das sich im Lichte alsbald braun färbt. Es erstarrt bei 5,96°; Kp_9 71°; Kp_{33} 92,4°; Kp_{760} 182°. 1000 cm^3 Wasser lösen 34,81 cm^3 Anilin und 1000 cm^3 Anilin nehmen 52,22 cm^3 Wasser auf (*B.* **31**, 2670 [1899]).

Temperatur Grad	100 Tl. Wasser lösen Anilin	Temperatur Grad	100 Tl. Anilin lösen Wasser
16	3,1	8	4,6
56	3,5	25	4,98
82	5,1	39	5,43
		68	6,04

Anilin löst sich leicht in einer wässerigen Lösung von salzsaurem Anilin, u. zw. umso leichter, je konzentrierter die Salzlösung ist. Es mischt sich ferner in jedem Verhältnis mit Alkohol, Äther, Benzol.

Physiologische Wirkung: Anilin ist ein starkes Gift, dessen Wirkung sich speziell im Nervensystem äußert. Leichte Vergiftungsfälle machen sich durch Blässe der Haut, Gefühl von Müdigkeit und Schwäche, Schwindelgefühl, unsicheren Gang, langsame, schwerfällige Sprache, Erregungszustände (Anilinpips) bemerkbar. Bei schweren Fällen färben sich die Lippen dunkelblau bis schwärzlich. Der Kranke ist sofort aus dem Arbeitsraum zu entfernen, die Kleider sind zu wechseln, und Sauerstoffeinatmung in Verbindung mit künstlicher Atmung ist anzuwenden. Bei schweren Fällen sind Reizmittel, wie schwarzer Kaffee, Campher, Äther, aber kein Alkohol darzureichen. Über Arbeiterfürsorge in Anilinfabriken s. A. B. MITCHELL, *Journ. Ind. engin. Chem.* **8**, 1161 [1916].

Zum Nachweis des Anilins dienen zweckmäßig Lösungen von unterchlorigsauren Salzen, die in wässeriger, nicht saurer Anilinlösung eine violette Färbung hervorrufen.

Blauanilin ist aus reinstem Benzol hergestellt und fast chemisch reines Anilin. Sein *spez. Gew.* schwankt zwischen 1,0265 und 1,0267 bei 15°. Es sollen 97–98% innerhalb 1–1½° übergehen.

Rotanilin dient zur Herstellung von Fuchsin. Über seine Zusammensetzung liegen Angaben von P. SCHOOP (*Dinglers polytechn. Journ.* 258, 276) und MÜHLHÄUSER (daselbst 266, 455) vor. Darnach enthält es ungefähr 1 *Gew.-Tl.* Anilin und 2 *Gew.-Tl.* Toluidin, also z. B. etwa 33% Anilin, 23% p-Toluidin, 44% o-Toluidin.

Das Anilin, auch Blauanilin genannt, ist ein sehr wichtiges Ausgangsmaterial zur Herstellung von Zwischenprodukten und Farbstoffen. Von den ersteren sollen nur die Alkylaniline, Thiocarbanilid, Diphenylamin, Sulfanilsäure, Phenylhydrazin, Phenylglycin, Anilinoäthylalkohol, Acetanilid, Chinaldin erwähnt werden. Besonders in Amerika wird die Hauptmenge des daselbst prozudierten Anilins auf Thiocarbanilid (Vulkanisationsbeschleuniger) verarbeitet. Von den Farbstoffen seien Anilinschwarz, Anilinblau, Fuchsin und zahlreiche Azofarbstoffe genannt. Wir erinnern ferner an Hydrochinon (Entwickler), Arsanilsäure und Atophan (Heilmittel).

Von den Salzen hat hauptsächlich das ***salzsaure Anilin*** (Anilinsalz) Interesse, das in außerordentlich großen Mengen zum Schwarzfärben der Baumwolle (Anilinschwarz) Anwendung findet. Zu seiner Herstellung verfährt man derart, daß man in Tongefäße oder verbleite Holzkasten (von 1,2 *m* Länge, 70 *cm* Breite, 45 *cm* Tiefe) 100 *kg* Anilin bringt und 130—135 Tl. reine, chlorfreie Salzsäure vom *spez. Gew.* 1,1955 mittels eines Hebers derart einlaufen läßt, daß das tiefere Ende des Hebers in das Anilin eintaucht. Man rührt mit Glasstäben um und unterbricht den Salzsäurezufluß, sobald Fuchsinpapier blau oder weiß gefärbt wird. Nach 3—4tägigem Stehen läßt man die Mutterlauge ablaufen, schleudert die ineinander gewachsenen Krystallblätter des salzsauren Anilins ab und wäscht mit ganz wenig Wasser aus. Das Salz wird bei 50° getrocknet, die abfallende Mutterlauge wird entweder weiter konzentriert oder das Anilin daraus wieder gewonnen. Da das Anilinsalz Holz gelb färbt, so ist zur Erzielung eines weißen Produktes jede Berührung mit Holz auf das sorgfältigste zu vermeiden. Das salzsaure Anilin schmilzt bei 198°, Kp_{760} 245°.

Chloraniline.

Sie haben eine geringe technische Verwendung gefunden. Sie werden ausschließlich durch Reduktion der entsprechenden Nitrokörper mittels Eisen und Salzsäure gewonnen.

o-Chloranilin ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. *Kp* 207°, D_{20} 1,1125. Die Verbindung ist als „Echtgelb-G-Base" (*Griesheim*) im Handel.

m-Chloranilin siedet bei 236,5°, D_{15} 1,2225.

p-Chloranilin schmilzt bei 70°, *Kp* 232,3°, D_{70} 1,1970.

Von den Poly-Chloranilinen hat das 2,5-Dichloranilin für Azofarbstoffe ein gewisses Interesse. Es ist als „Echtscharlach-GG-Base" im Handel. Als Ausgangsmaterial für seine Herstellung dient das durch Nitrierung von p-Dichlorbenzol entstehende 2,5-Dichlornitrobenzol. Das Dichloranilin schmilzt bei 50° und siedet bei 251°.

Nitroaniline.

o-Nitranilin. Von den drei Nitranilinen findet das o-Nitranilin die geringste technische Verwertung, obwohl für seine technische Herstellung zwei sehr gut arbeitende Verfahren existieren.

(C_6H_4 mit —NH_2 und —NO_2 in o-Stellung)

Das erste ist in den *D. R. P.* 65212 und 66060 beschrieben. Als Ausgangsmaterial dient Oxanilid, das durch Erwärmen mit *konz.* Schwefelsäure Oxaniliddisulfosäure liefert, die dann direkt in der schwefelsauren Lösung durch Behandeln mit Salpetersäure in die 2,2'-Dinitrooxanilid-4,4'-disulfosäure verwandelt wird. Verdünnt man die Reaktionsmasse mit so viel Wasser, daß die Flüssigkeit bei 120—150° siedet, und kocht einige Stunden am Rückflußkühler, so findet Verseifung und gleichzeitige Abspaltung der Sulfogruppe statt, wobei sehr reines o-Nitranilin entsteht.

Das zweite Verfahren beruht darauf, daß man das technisch leicht zugängliche o-Chlornitrobenzol mit Ammoniak unter Druck erhitzt. Darstellung durch Erhitzen mit Ammoniumacetat: *D. R. P.* 376 796. Das o-Nitranilin bildet orangegelbe Nadeln, die bei 71,5° schmelzen.

m-Nitranilin wird ausschließlich durch Reduktion von m-Dinitrobenzol (s. d. unter Benzolabkömmlinge) hergestellt, u. zw. wird hierzu Natriumpolysulfid benutzt. Es läßt sich aber auch mit Eisen und Eisenchlorid oder Natriumchlorid herstellen. (*B.* **60**, 179 [1927]).

NH_2, NO_2

Nach A. COBENZL (*Chem. Ztg.* **37**, 299 [1913]) werden 10 *kg* m-Dinitrobenzol in einem eisernen mit Rührwerk versehenen Montejus durch Einleiten von Dampf in 400 *l* Wasser in der Kochhitze fein verteilt und hierzu eine Lösung von 4 *kg* Schwefelblumen in 15 *kg* krystallisiertem Schwefelnatrium und 65 *l* Wasser langsam derart eingetragen, daß infolge der Reaktion das Gemisch nicht aus dem Kochen kommt. Nach Beendigung wird in die gelbe Lösung noch 15–20' Dampf eingeleitet und die heiße Flüssigkeit von ausgeschiedenem Schwefel in Holzbottiche filtriert, wobei beim Erkalten reines m-Nitranilin auskrystallisiert, das nach dem Erkalten zentrifugiert und mit Wasser alkalifrei gewaschen wird. Infolge der Giftigkeit des Dinitrobenzols und m-Nitranilins sind alle in Betracht kommenden Apparate mit gutem Abzuge zu versehen. Hauptbedingung für ein gutes Gelingen der Reaktion ist die Verwendung von reinem Dinitrobenzol.

Das m-Nitranilin bildet gelbe Krystalle, die bei 114° schmelzen. 100 Tl. Wasser lösen bei 24° 0,12 Tl. Im Handel als „Echtorange-R-Base" (*Griesheim*). Es dient hauptsächlich zur Herstellung von Azofarben, wie z. B. m-Nitranilinorange, Alizaringelb GG. Ferner bildet es das Ausgangsmaterial für m-Phenylendiamin.

p-Nitranilin wird heute entweder durch Erhitzen von p-Chlornitrobenzol mit Ammoniak oder durch Nitrierung von Acetanilid hergestellt. Bei dem ersten Verfahren können sich als Nebenprodukt geringe Mengen von 4,4'-Dinitrodiphenylamin bilden, das seine Bildung der Einwirkung von p-Chlornitrobenzol auf bereits gebildetes p-Nitranilin verdankt und von dem es durch Behandeln mit Säuren ev. getrennt werden muß. Das Verfahren benötigt ferner einen sehr großen Überschuß an Ammoniak und, weil die Umsetzung unter Druck erfolgt, eine relativ kostspielige Apparatur.

NH_2, NO_2

Verwendet man dagegen Acetanilid als Ausgangsmaterial, so entsteht bei der Nitrierung immer eine gewisse Menge der isomeren o-Nitroverbindung, wodurch natürlich die Ausbeute herabgedrückt wird.

1. Aus p-Chlornitrobenzol. Die Gewinnung von p-Nitranilin nach diesem Verfahren ist in dem inzwischen erloschenen *D. R. P.* 148 749 von *Clayton* beschrieben, nach welchem auch ein Teil des im Handel befindlichen Nitranilins hergestellt wird (s. auch *A. P.* 1 561 491). Das Wesentliche hierbei ist die Verwendung eines sehr großen Überschusses von reinem Ammoniak, das speziell von organischen Basen, wie Pyridin u. s. w., frei sein muß.

157,5 Tl. p-Chlornitrobenzol werden mit einer 18 *Mol.* entsprechenden Menge wässerigen 30%igen Ammoniaks 18h auf 165–170° unter Druck erhitzt. Nach dem Abkühlen wird filtriert, gewaschen und getrocknet, wobei die Ausbeute 98% d. Th. an reinem p-Nitranilin betragen soll.

Arbeitet man dagegen nur mit 5 *Mol.* Ammoniak, so muß die Erhitzungsdauer auf 22h (170 bis 180°) ausgedehnt werden, während bei einem großen Überschuß an Ammoniak die Reaktion in kürzerer Zeit bei niedrigerer Temperatur zu Ende geführt werden kann.

2. Aus Acetanilid. Hierüber macht P. MÜLLER (*Chem.-Ztg.* **36**, 1049, 1055 [1912]) ausführliche Angaben.

200 *kg* gemahlenes Acetanilid (s. d.) werden unter Rühren in 800 *kg* Schwefelsäure 66° *Bé* eingetragen, wobei die Temperatur nicht über 25° steigen darf. Nach völliger Lösung wird auf 0° abgekühlt und bei einer 30° nicht übersteigenden, womöglich aber noch niedrigeren Temperatur eine Mischung von 152 *kg* Salpetersäure (40° *Bé*) und 150 *kg* Schwefelsäure (66° *Bé*) langsam einlaufen gelassen. Zur Beendigung der Reaktion wird noch 2–3h gerührt, und wenn eine mit Eis ausgefällte, filtrierte und gewaschene Probe sich in heißer, verdünnter Natronlauge klar löst, ohne daß der Geruch von Anilin auftritt, so wird die Nitrierungsmasse in 2500 *l* Wasser und 1200 *kg* Eis eingetragen, abgepreßt und sorgfältig ausgewaschen. Zur Entfernung des gleichfalls gebildeten o-Nitroacetanilids wird der Preßkuchen mit Wasser aufgeschlämmt, aufgekocht und mit einigen Kilogramm Soda versetzt, bis die Masse schwach alkalisch reagiert, wobei nur die o-Verbindung verseift wird und das gebildete o-Nitranilin in Lösung geht. Hierauf wird abermals gepreßt und zur völligen Entfernung des o-Nitranilins gewaschen. Die Ausbeute an Nitroacetanilid beträgt 85–88% d. Th. Es dient entweder zur Herstellung von p-Nitranilin oder wird durch Reduktion mit Eisen und Essigsäure in Acet-p-phenylendiamin verwandelt, das als Ausgangsmaterial für verschiedene Azofarbstoffe dient.

Für die Herstellung von p-Nitranilin wird der durch Nitrierung von 300 *kg* Acetanilid gewonnene, ausgewaschene Preßkuchen in 3 Partien in einem mit Rührer versehenen Holzbottich, der 1000 *l* Wasser und 550–700 *kg* Natronlauge (35%ig) enthält, eingeschaufelt und durch Einleiten von Dampf während 2–3h zum Kochen erhitzt. Es ist darauf zu achten, daß die Masse

während der Verseifung immer schwach alkalisch reagiert. Die Verseifung ist beendet, wenn sich eine Probe klar in Salzsäure löst. Man läßt hierauf die Masse sich absetzen, zieht die Mutterlauge ab, behandelt den Rückstand noch 1–2mal mit schwach alkalischem Wasser in der Siedehitze, saugt nach dem Erkalten ab, wäscht mit kaltem Wasser aus und trocknet bei 80°. Um daraus handelsfähige Ware zu machen, muß das Produkt sehr fein gemahlen werden. Aus 100 *kg* Anilin erhält man 110–115 *kg* Nitranilin, das sind 74–77,5% d. Th. Aus den alkalischen Mutterlaugen wird Natriumacetat gewonnen.

Das Nitranilin bildet gelbe Krystalle, die bei 147° schmelzen. Die Gewinnung kleiner, loser Krystalle wird im *D. R. P.* 422 320 der GAS LIGHT & COKE Co, London, beschrieben. Es lösen bei 20° 100 Tl. Wasser 0,077 Tl., während von der gleichen Menge Alkohol 5,84 Tl. gelöst werden. Im Handel als „Rapidechtrot GG". Das Nitranilin findet ausgedehnte Verwendung zur Herstellung von p-Nitranilinrot, Alizaringelb R und zahlreichen andern Azofarbstoffen sowie zur Gewinnung von p-Phenylendiamin.

2,4-Dinitranilin. Von den verschiedenen Dinitranilinen hat nur die 2,4-Verbindung technisches Interesse. Sie wird hergestellt durch Erhitzen von 2,4-Dinitrochlorbenzol mit wässerigem Ammoniak unter Druck. Die Gewinnung durch Erhitzen mit Ammoniumacetat, die ohne Anwendung von Druck von statten geht, wird im *D. R. P.* 376 796 der SOC. CHIMIQUE DE LA GRANDE-PAROISSE, Paris, beschrieben. Dinitranilin bildet gelbe, bläulich schimmernde Krystalle, die bei 188° schmelzen, sehr wenig in siedendem und schwer in kaltem Alkohol löslich sind. Das Dinitranilin dient zur Herstellung von Azofarben, wie z. B. von Wollviolett G und Permanentrot 2 G. Infolge des geringen basischen Charakters läßt sich die Diazotierung des Dinitranilins nur in *konz.* schwefelsaurer Lösung vornehmen.

Das 2,3,4,6-Tetranitranilin entsteht durch Nitrierung von m-Nitranilin mit Schwefelsäure oder Salpetersäure. Es ist von B. J. FLÜRSCHEIM (*Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* 8, 185 [1913]; *Journ. Soc. chem. Ind.* 40 T, 97 [1921]) zur Verwendung als Sprengstoff vorgeschlagen worden, wofür auch das Tetranitromethylanilin unter dem Namen „Tetril" in den Handel gebracht wird. Letzteres wird nach den Angaben von F. LANGENSCHEIDT (*Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* 7, 445 [1912]; s. auch *Chem.-Ztg.* 37, 167 [1913]) durch Nitrierung von Monomethyl- oder Dimethylanilin in schwefelsaurer Lösung mit Salpeterschwefelsäure bei 44–55° hergestellt und das Rohprodukt durch Umlösen aus Benzol gereinigt. Es schmilzt bei 145°.

Anilinsulfosäuren.

Die o-Anilinsulfosäure hat keine technische Anwendung gefunden, trotzdem sie jetzt leicht zugänglich ist (vgl. *D. R. P.* 281 176, 392 460), wohl aber die homologe p-Toluidin-o-sulfosäure (s. Toluol).

3-Aminobenzol-1-sulfosäure (Metanilsäure) wird durch Reduktion der m-Nitrobenzolsulfosäure gewonnen. Man trägt zu ihrer Herstellung reines trockenes Nitrobenzol unter Rühren in die 3fache Menge rauchender Schwefelsäure von 20% SO_3 ein und erhitzt langsam während 5^h auf 60–70°, ev. unter Zusatz geringer Mengen von Schwefelsäure so lange, bis eine gezogene Probe beim Verdünnen mit Wasser klar gelöst bleibt. Hierbei entsteht als Hauptprodukt das m-Derivat, während die beiden Isomeren nur in untergeordneter Menge sich bilden. Für die Umwandlung in die Metanilsäure ist eine Isolierung und Reindarstellung der Nitrosäure unnötig. Man gießt vielmehr das Sulfurierungsgemisch in die 10fache Menge Wasser und reduziert durch Zusatz von 1½ Tl. Eisenspänen in bekannter Weise. Hierauf wird Kalkmilch hinzugegeben, die Lösung des m-aminobenzolsulfosauren Calciums vom Eisenoxyd und Gips getrennt, durch Zusatz von Soda das Natriumsalz hergestellt und die

Lösung nach der Konzentration weiterverarbeitet. Die freie Säure bildet lange Nadeln, die sich in 68 Tl. Wasser von 15⁰ lösen. Die Metanilsäure dient hauptsächlich zur Herstellung von Metanilgelb, ferner von Baumwollorange R, Sulfonschwarz, Sulfoncyanin, Naphthalinsäureschwarz.

Ein Derivat der Metanilsäure, die Dimethylanilin-3-sulfosäure, findet ebenfalls technische Verwendung und dient ebenso wie die homologe Diäthylanilinsulfosäure als Ausgangsmittel für die Gewinnung von Dialkyl-m-aminophenolen. Sie wird durch Sulfurierung der entsprechenden Dialkylaniline mit rauchender Schwefelsäure hergestellt. Über die Darstellung s. Dialkylaminophenole unter Phenol.

p-Aminobenzolsulfosäure (Sulfanilsäure) wird ausschließlich durch Erhitzen von schwefelsaurem Anilin nach dem sog. Backverfahren hergestellt. Zu ihrer Darstellung trägt man in 105 Tl. *konz.* Schwefelsäure, die sich in einem mit Rührwerk versehenen verbleiten Kessel befindet, 100 Tl. reines Anilin unter Rühren ein und bringt dann die Masse auf Bleche. Diese werden in einem Backofen im Vakuum auf 200—210⁰ erhitzt, bis eine gezogene Probe sich in Alkali klar löst, ohne daß beim Erwärmen der Geruch von Anilin auftritt. Nach etwa 4—6^h ist die Umsetzung beendet; die erhaltene graue, blasige, rohe Sulfanilsäure wird in Wasser unter Zusatz der berechneten Menge Soda aufgelöst, durch eingeleiteten Dampf von geringer Menge Anilin befreit und durch Eindampfen schließlich auf sulfanilsaures Natrium verarbeitet. Für die Fabrikation von Azofarbstoffen wird die Lösung meist direkt verwendet. Die Sulfanilsäure, mit Schwefelsäure aus der Lösung des Natriumsalzes ausgefällt, krystallisiert mit 2 *Mol.* Wasser in monoklinen Tafeln. 1 Tl. Säure löst sich in 182 Tl. Wasser von 0⁰ und 166 Tl. Wasser von 10⁰. Durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht die in Wasser schwer lösliche Diazobenzolsulfosäure. Sie dient hauptsächlich zur Herstellung von Azofarbstoffen, wie Orange, Tartrazin u. s. w.

NH_2 / SO_3H

Von den substituierten Anilinsulfosäuren haben insbesondere die Nitroderivate technisches Interesse.

Die p-Nitranilin-o-sulfosäure entsteht bei der Sulfurierung des p-Nitranilins (vgl. *D. R. P.* 392 460); sie wird am zweckmäßigsten nach folgendem Schema hergestellt (*Agfa, D. R. P.* 107 061):

$$NO_2-\bigcirc-Cl \rightarrow NO_2-\bigcirc\genfrac{}{}{0pt}{}{-Cl}{-SO_3H} \rightarrow NO_2-\bigcirc\genfrac{}{}{0pt}{}{-NH_2}{-SO_3H}.$$

Rohes, noch feuchtes p-nitro-chlorbenzol-sulfosaures Natrium (s. Benzolabkömmlinge) wird mit der gleichen Menge 20%igen Ammoniaks 8^h im Autoklaven auf 150⁰ erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich das Ammonsalz der Nitranilinsulfosäure in harten gelben Würfeln ab. Die Säure dient zur Herstellung von Lackrot P.

Die isomere o-Nitroanilin-4-sulfosäure wird aus der 1-Chlorbenzol-4-sulfosäure durch Nitrierung und darauffolgendes Erhitzen mit Ammoniak gewonnen. Sie dient ebenfalls zur Herstellung von Azofarben, wie z. B. Echtorange.

Des ferneren sei hier noch auf die Chloranilinsulfosäuren hingewiesen, von denen die 1-Amino-3-chlor-6-sulfosäure z. B. durch Erhitzen von schwefelsaurem m-Chloranilin nach dem bei der Sulfanilsäure beschriebenen Verfahren gewonnen wird. Sie dient z. B. zur Herstellung von Permanentorange R (s. d.).

Erwähnt seien endlich noch die Alkylbenzylanilinsulfosäuren. Sie werden hergestellt (*F. P.* 198 415) durch Eintragen von 2 Tl. Methyl- oder Äthylbenzylanilin in 5 Tl. rauchender Schwefelsäure und darauffolgendes Erwärmen auf 80⁰. Sobald sich aus einer gezogenen Probe beim Verdünnen mit Wasser und Alkali kein Alkylbenzylanilin mehr abscheidet, wird das Sulfurierungsprodukt in 3 Tl. Wasser eingetragen und mit Lauge teilweise neutralisiert. Beim Erkalten

$$\bigcirc-\overset{CH_3}{N}\cdot CH_2-\bigcirc-SO_3H$$

scheidet sich dann die freie Säure nach längerem Stehen ab. Die Verbindung dient zur Herstellung von Triphenylmethanfarbstoffen, wie z. B. Guineagrün B, Nachtgrün A, Erioglaucin A, Säureviolett 6B.

Alkylierte, arylierte Aniline.

Es sei auf ein katalytisches Verfahren zur Darstellung alkylierter Aniline hingewiesen, das vielleicht praktische Bedeutung erlangen wird. Man erhält Methyl- und Dimethylanilin bzw. Äthyl- und Diäthylanilin, wenn man Anilindampf mit Methylalkohol bzw. Äthylalkohol über Aluminiumoxyd bei etwa 400° leitet. Die Ausbeuten sollen gut sein (A. MAILHE, *F. P.* 23891; Zusatz zu *F. P.* 489157; A. MAILHE und F. DE GODON, *Compt. rend. Acad. Sciences* **166**, 467 [1818]).

Sehr gute Resultate gibt auch die von E. KNOEVENAGEL (*Journ. prakt. Chem.* [2] **89**, 30 [1913]) aufgefundene Reaktion (s. auch *D. R. P.* 250236 von *Knoll*). Darnach wird Anilin (93 Tl.) mit Methyl- oder Äthylalkohol (96 Tl.) unter Zusatz geringer Mengen von Jod (1 Tl.), Jodwasserstoffsäure oder Natriumjodid als Katalysator während 7^h unter Druck auf etwa 230° erhitzt, wobei in sehr guter Ausbeute die entsprechenden Dialkylaniline entstehen. Verwendet man nur etwa $1/_4$ der angegebenen Alkoholmenge, so entstehen hauptsächlich Monoalkylaniline, die von unverändertem Anilin in bekannter Weise getrennt werden.

Methylanilin, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_3$, wird hergestellt durch Erhitzen von salz- oder schwefelsaurem Anilin mit Methylalkohol unter Druck.

a) 70 Tl. Anilin, 72 Tl. Methylalkohol und 8 Tl. Schwefelsäure werden im Autoklaven auf etwa 200° erhitzt;

b) 55 Tl. salzsaures Anilin und 16 Tl. Methylalkohol werden $2-3^h$ auf 180° erhitzt, dabei steigt der Druck auf 5 *Atm.*, später von selbst höher auf 25 *Atm.* Man erhitzt nach dem Nachlassen des Druckes noch etwa 6^h auf 180° und treibt nach Zusatz von Kalkmilch das Basengemisch ab.

Aus diesem Gemisch dürfte reines Monomethylanilin am zweckmäßigsten wohl auf folgende Weise gewonnen werden:

Durch Behandeln mit der äquivalenten Menge p-Toluolsulfochlorid und verdünnter Natronlauge wird Anilin und Monomethylanilin in die entsprechenden Toluolsulfoderivate umgewandelt, während das Dimethylanilin nicht angegriffen wird und mit Wasserdampf abgeblasen werden kann. Der Rückstand wird mit Natronlauge ausgezogen und das darin unlösliche Toluolsulfomethylanilin durch Eintragen in das gleiche Gewicht *konz.* Schwefelsäure, kurzes Erwärmen auf 100°, darauffolgendes Eingießen in Wasser verseift. Durch Zusatz von Kalkmilch wird dann das Monomethylanilin abgeschieden und mit Dampf abgeblasen.

Man kann auch derart verfahren, daß äquimolekulare Mengen von p-Toluolsulfochlorid und Anilin bei Gegenwart von verdünnter Natronlauge kondensiert werden und das entstehende Toluolsulfanilid dann mit Chlormethyl unter Druck oder mit Toluolsulfosäuremethylester bzw. Dimethylsulfat und Alkali alkyliert wird. Nach dieser Methode erhält man direkt reines Toluolsulfomethylanilin, das nach der oben angegebenen Methode in Monomethylanilin umgewandelt wird. Das reine Monomethylanilin findet übrigens in der Technik keine Verwendung.

Über die Herstellung von Monomethylanilin nach *D. R. P.* 75854 aus Anhydroformaldehydanilin und Zinkstaub s. *Journ. chem. Soc. London* **115**, 198.

Anilin kann aus einem Gemisch mit Mono- und Dimethylanilin sehr bequem durch Behandlung desselben mit kleinen Mengen Schwefelsäure entfernt werden. Es fällt nämlich zuerst Anilinsulfat aus, das abfiltriert wird (T. W. PRICE, *Journ. Soc. chem. Ind.* **37** T, 82 [1918]).

Methylanilin ist flüssig. Kp_{760} 193,8°, $D^{15}{}_{15}$ 0,9921.

Dimethylanilin, $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2$, wurde im Jahre 1850 von A. W. HOFMANN entdeckt und durch Erhitzen von Anilin mit Jodmethyl gewonnen (*A.* **74**, 150 [1850]). LAUTH hat diese Base durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Holzgeist hergestellt. In die Technik wurde dieses Verfahren von BARDY eingeführt. Nach den Angaben von J. WALTER (*Chem.-Ztg.* **34**, 641, 690, 701 [1910]) wird das Dimethylanilin jetzt ausschließlich unter Verwendung von Schwefelsäure gewonnen.

93 *kg* Anilin, 105 *kg* Methylalkohol, 9,4 *kg* Schwefelsäure (66° *Bé*) werden in einem Autoklaven, der sich in einem Metallbad befindet, 6^h auf 215° erhitzt, wobei der Druck auf 28—30 *Atm.* steigt. Nach dem fast völligen Abkühlen öffnet man den Autoklavenhahn und leitet die entströmenden Gase durch einen Kühler, worin der Methylalkohol verdichtet wird. Der gebildete Methyläther entweicht nach dem Waschen mit Wasser ins Freie oder kann zweckmäßig in rauchender Schwefelsäure

absorbiert werden, wobei Dimethylsulfat (s. d.) entsteht. Dann fügt man 25 *kg* 30%ige Natronlauge hinzu und erhitzt nochmals im Autoklaven 5h auf 170⁰. Dann treibt man das Dimethylanilin mit Wasserdampf über, trennt es nach Zugabe von Salz vom Wasser und destilliert es. Ausbeute 117 *kg*. Es enthält ein wenig Monomethylanilin, ist aber, davon abgesehen, rein.

Wichtig ist, daß möglichst acetonfreier Holzgeist verwendet wird (*B.* **13**, 1006 [1880]), da bei Gegenwart von Aceton die Ausbeute an Dimethylanilin vermindert wird und ein für verschiedene Zwecke unbrauchbares Dimethylanilin entsteht. Es ist ferner selbstverständlich, daß völlig reines Anilin (Blauanilin) benutzt werden muß. Der Autoklav wird zweckmäßig aus Gußeisen oder säurefestem Guß hergestellt. Das Metallbad, das zum Erhitzen des Autoklaven dient, besteht aus einer Legierung von 71% Blei und 29% Zinn.

Das Dimethylanilin ist eine fast farblose, ölige Flüssigkeit, die bei 2,5⁰ schmilzt und bei Kp_{761} 192,5⁰ siedet; D^{15}_{15} 0,9621.

Für die Untersuchung kommt die Siedepunktbestimmung und namentlich das Verhalten gegen Essigsäureanhydrid in Betracht. Reines Dimethylanilin gibt beim Vermischen mit Essigsäureanhydrid eine geringe Temperaturerniedrigung, während bei Gegenwart von Monomethylanilin und Anilin eine erhebliche Temperatursteigerung stattfindet.

Die Methode ist so empfindlich, daß sie zur quantitativen Prüfung geeignet ist, wenn das Gemisch kein Anilin und nur wenig Monomethylanilin enthält.

Es werden dann 5 cm^3 des zu prüfenden Dimethylanilins mit 5 cm^3 Essigsäureanhydrid von gleicher Temperatur gemischt, wobei jeder Grad Temperaturerhöhung etwa ½% Monomethylanilin entspricht. Hierbei ist aber zu beachten, daß beim Vermischen von völlig reinem Dimethylanilin mit Essigsäureanhydrid eine Temperaturerniedrigung von 0,5⁰ auftritt, die natürlich bei der Berechnung zu berücksichtigen ist. Vom Dimethylanilin des Handels wird verlangt, daß beim Mischen von 4 cm^3 mit 2 cm^3 Essigsäureanhydrid eine Temperatursteigerung um höchstens 1⁰ stattfindet. Zur Bestimmung des Monomethylanilins im Dimethylanilin kann auch die von E. NÖLTING und BOASSON (*B.* **10**, 795 [1877]) angegebene Methode benutzt werden, die auf dem verschiedenen Verhalten der Basen gegen salpetrige Säure beruht. Zu diesem Zwecke wird das Anilin, Methyl- und Dimethylanilin in Salzsäure gelöst und mit Nitritlösung versetzt, wobei das Anilin in Diazobenzolchlorid, Dimethylanilin in salzsaures Nitrosodimethylanilin übergeht, die beide in Lösung bleiben, während sich das aus Monomethylanilin gebildete Methylphenylnitrosamin als gelbes Öl abscheidet, mit Äther ausgezogen und gewogen werden kann. Durch Behandeln mit Reduktionsmitteln wird schließlich daraus reines Monomethylanilin gewonnen.

Handelt es sich schließlich um die quantitative Bestimmung von Anilin und Monomethylanilin in Dimethylanilin, so leistet die von REVERDIN und DE LA HARPE (*Chem.-Ztg.* **13**, 387 [1889]) angegeb ne Methode gute Dienste. Hiernach wird zur Bestimmung des Anilins diazotiert und das Diazobenzolchlorid mit Hilfe einer R-Salz- (α-Naphtholdisulfosäure-) Lösung von bekanntem Wirkungsgrade titriert. Eine andere Probe des Gemisches wird dann mit einem bekannten Gewicht Essigsäureanhydrid behandelt; nach dem Zersetzen des unverbrauchten Essigsäureanhydrids mit Wasser wird der Überschuß unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator mittels Natronlauge zurücktitriert.

Zur Bestimmung des Reinheitsgrades des Dimethylanilins vgl. auch W. J. JONES, *Journ. soc. Dyers Colourists* **35**, 43 [1919].

Das Dimethylanilin dient zur Herstellung von Methylviolett, Krystallviolett, Orange 3, Malachitgrün, Setoglaucin, Neusolidgrün, Echtgrün extra u. s. w., ferner Michlers Keton, Nitrosodimethylanilin und Dimethyl-m-aminophenol.

Nitrosodimethylanilin.

$N(CH_3)_2$–C_6H_4–NO

Nach WALTER werden in einem mit Rührer versehenen Holzbottich 26 *kg* Dimethylanilin in 100 *kg* Salzsäure (*D* 1,17) eingerührt und 100 *kg* fein zerschlagenes Eis hinzugefügt, wobei die Temperatur auf -15⁰ fällt; hierauf läßt man innerhalb 5h eine Lösung von 16 *kg* Natriumnitrit in 35 *l* Wasser einlaufen, wobei die Temperatur nicht über 5⁰ steigen soll. Nach ½h wird das salzsaure Nitrosodimethylanilin abgesaugt und mit verdünnter Salzsäure etwas gewaschen. Das auf diese Weise dargestellte Salz ist haltbar.

Durch Zersetzen mit Sodalösung wird die Base gewonnen. Sie bildet große grüne Blätter. *Schmelzp.* 85⁰. Die Base selbst ist nur haltbar, wenn sie mit einigen Prozenten Soda vermischt ist. Sie dient zur Herstellung von Nitrosoblau. Durch Erwärmen mit Natronlauge wird sie quantitativ in Nitrosophenol und Dimethylamin verwandelt:

$$(CH_3)_2N{-}C_6H_4{-}NO + NaOH = NaO{-}C_6H_4{-}NO + NH(CH_3)_2$$

Dieses Verfahren ist das beste zur Herstellung von reinem Dimethylamin. Das salzsaure Nitrosodimethylanilin wird meistens, ohne isoliert zu werden, durch Reduktion in p-Aminodimethylanilin verwandelt, das zur Herstellung von Safraninen dient. Auch für die Gewinnung von Methylenblau wird Nitrosodimethylanilin benutzt. Neuerdings wurde es auch als Vulkanisationsbeschleuniger empfohlen.

Äthylanilin, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_2H_5$; Kp_{760} 204°; D_{15}^{15} 0,9643, wird hergestellt durch Erhitzen von äquimolekularen Mengen salzsauren Anilins und Äthylalkohols auf 180°, wonach beim Erkalten etwa 70% Monoäthylanilin in Form des salzsauren Salzes auskrystallisieren. Man kann auch derart verfahren, daß man das unangegriffene Anilin durch Zusatz von Schwefelsäure als schwer lösliches Anilinsulfat abscheidet. Reines Monoäthylanilin findet als solches keine Verwendung, sondern dient als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Äthylbenzylanilin.

β-Oxyäthyl-anilin, β-Anilino-äthylalkohol, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, ist ein Öl vom *Kp* 286° (Korr.); Kp_{19} 167–170°; D_{20}^{20} 1,2576; leicht löslich in Alkohol und Äther. Färbt sich mit Chlorkalklösung grün. Man erhält die Verbindung durch Einwirkung von Äthylenchlorhydrin auf Anilin (KNORR, *B.* **22**, 2092 [1889]; OTTO, *Journ. prakt. Chem.* [2] **44**, 17 [1891]) bei Gegenwart von Wasser (*BASF, D. R. P.* 163 043). Gibt in der Alkalischmelze Indoxyl (*BASF, D. R. P.* 171 172) und dient zur Fabrikation von Indigo (s. d.).

Äthylbenzylanilin, $C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, ist bei 0° noch flüssig. Kp_{710} 285–286° unter geringer Zersetzung. Für die technische Herstellung verfährt man derart, daß salzsaures Anilin durch Erhitzen mit Alkohol in ein Gemisch von annähernd gleichen Teilen Äthylanilin und Diäthylanilin umgewandelt wird. Dieses Gemisch wird dann mit Benzylchlorid und Sodalösung erhitzt, wobei direkt Äthylbenzylanilin sich bildet. Das Äthylbenzylanilin dient zur Herstellung von Säuregrün.

Diäthylanilin, $C_6H_5 \cdot N(C_2H_5)_2$, wird durch Erhitzen von 130 Tl. salzsaurem Anilin mit 140 Tl. Äthylalkohol unter Druck auf etwa 180° hergestellt. Es ist jedoch schwierig, hierbei ein von Monoäthylanilin freies Produkt zu erhalten. Man kann Mono- und Diäthylanilin relativ glatt durch fraktionierte Destillation trennen. In einem Gemisch kann man durch Bestimmung des *spez. Gew.* an Hand einer Tabelle den Gehalt an Mono- und Diäthylanilin ermitteln. *Schmelzp.* –38,8°; Kp_{760} 215,5°; D_{15}^{15} 0,9389. Das Diäthylanilin dient zur Herstellung von Brillantgrün.

Über die Trennung von Mono- und Dialkylanilinen s. *E. P.* 270 930 (*Chem. Ztrbl.* **1927**, II, 1307) der BRITISH DYESTUFFS COR. LTD. Darnach wird das trockene Gemisch von Mono- und Diäthylanilin unterhalb 20° mit Chlorsulfonsäure behandelt. Man gibt nach beendeter Reaktion Wasser und Alkali hinzu. Beim Abtreiben mit Dampf geht reines Diäthylanilin über, während das in Lösung befindliche sulfaminsaure Monoäthylanilin nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure durch längeres Kochen unter Rückfluß verseift wird. Nach Zusatz von Alkali kann man reines Äthylanilin abscheiden.

Durch Behandeln mit salpetriger Säure entsteht das p-Nitrosodiäthylanilin (COBENZL, *Chem.-Ztg.* **50**, 494 [1926]), das beim Erhitzen mit Natronlauge reines Diäthylamin und Nitrosophenol liefert.

Benzylanilin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$, wird durch Einwirkung von Anilin auf Benzylchlorid gewonnen.

100 Tl. Benzylchlorid werden mit 300 Tl. Anilin gemischt. Es beginnt alsbald die Ausscheidung von salzsaurem Anilin; durch geeignete Kühlung und durch Rühren ist dafür zu sorgen, daß die Temperatur nicht über 30° steigt. Nach ungefähr 12^h ist die Umsetzung beendigt; man macht mit Natronlauge alkalisch und treibt den größten Teil des unverbrauchten Anilins mit Dampf ab. Das zurückbleibende, schwer flüchtige, ölige Benzylanilin wird abgetrennt und mit 15%iger Salzsäure versetzt, wobei sich das sehr schwer lösliche salzsaure Benzylanilin ausscheidet, während das noch vorhandene Anilin als Chlorhydrat in Lösung geht. Das abgeschiedene Salz wird mit ganz verdünnter Salzsäure gewaschen und die Base daraus mit Alkali abgeschieden. Das Benzylanilin schmilzt bei 32°. *Kp* 298–300°; D_{15} 1,0698. Über eine etwas andere Darstellungs- und Reinigungsmethode s. NOLAN und CLAPHAM (*Journ. Soc. chem. Ind.* **44**, T. 220).

Diphenylamin, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_5$, wird nach der von DE LAIRE, GIRARD und CHAPOTEAUT im Jahre 1866 angegebenen Methode noch heute technisch hergestellt. Man erhitzt molekulare Mengen von Anilin und salzsaurem Anilin während etwa 10^h im Autoklaven auf 200–300°, wobei man öfters vorhandenes Wasser abblasen

muß, da schon Spuren von ihm sehr schädlich wirken, und entzieht dem Reaktionsprodukt das unverbrauchte Anilin durch Auskochen mit ganz verdünnter Salzsäure. Das unlösliche Diphenylamin erstarrt beim Erkalten und wird durch Destillation mit überhitztem Dampf oder im Vakuum gereinigt. *Schmelzp.* 54°; *Kp* 302°. Es dient zur Herstellung von Orange IV (Diphenylaminorange), von Metanilgelb und Diphenylblau. Es wird ferner besonders in Frankreich bis zu 8% dem Nitrocellulosepulver als Stabilisator zugesetzt (*Ztschr. angew. Chem.* **26**, 269 [1913]).

Methyldiphenylamin, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$, wird durch 10stündiges Erhitzen von 100 *kg* Diphenylamin mit 68 *kg* Salzsäure (*D* 1,17) und 24 *kg* Methylalkohol unter Druck auf 250—300° gewonnen. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und siedet bei 292°.

Von den Diphenylaminderivaten haben die Nitroverbindungen als Zwischenprodukte ein gewisses Interesse. Sie lassen sich aber nicht durch Nitrierung in reinem Zustande herstellen, sondern werden synthetisch aufgebaut.

o-Nitrodiphenylamin wird zweckmäßig durch Erhitzen von o-Chlornitrobenzol und Anilin unter Zusatz von Natriumacetat hergestellt. Es bildet gelbrote Tafeln. *Schmelzp.* 75°. Durch Reduktion entsteht das bei 80° schmelzende o-Aminodiphenylamin, welches für die Herstellung von Flavindulin dient.

p-Nitrodiphenylamin bildet orangefarbene, bei 133° schmelzende Blättchen. Es wird zweckmäßig nach der von F. ULLMANN angegebenen Methode (*B.* **41**, 3746 [1909]) durch Behandeln der Nitrodiphenylaminsulfosäure mit Salzsäure gewonnen.

$$NO_2-C_6H_3\begin{matrix}-NH-\\-SO_3H\end{matrix}C_6H_5 \rightarrow NO_2-C_6H_4-NH-C_6H_5$$

Das durch Reduktion daraus hergestellte p-Aminodiphenylamin findet zum Schwarzfärben von Haaren und Pelzen Verwendung.

Das asymmetrische 2,4-Dinitrodiphenylamin findet als solches keine Verwendung, wohl aber das sich davon ableitende 2′,4′-Dinitro-4-oxy-diphenylamin. Es wird aus 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol und p-Aminophenol gewonnen:

$$NO_2-C_6H_3\begin{matrix}-Cl\\-NO_2\end{matrix} + NH_2-C_6H_4-OH + {}^1/_2 Na_2CO_3 =$$

$$= NO_2-C_6H_3\begin{matrix}-NH-\\-NO_2\end{matrix}C_6H_4-OH + NaCl + {}^1/_2 H_2O + {}^1/_2 CO_2.$$

Es dient für die Herstellung von Schwefelfarbstoffen.

Das Hexanitrodiphenylamin (s. auch Aurantia) diente auch als Explosivstoff (*D. R. P.* 86295, *Griesheim*). Ausführliche Angaben über seine technische Herstellung macht TH. CARTER (*Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* **8**, 205, 251 [1913]; vgl. E. J. HOFFMAN und P. A. DAME, *Journ. Amer. chem. Soc.* **41**, 1013 [1919]).

Anilide.

Acetanilid, s. d., Bd. **I**, 101.

Acetessiganilid, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, und seine Derivate haben in neuerer Zeit vielfach zum Aufbau von Azofarbstoffen Verwendung gefunden. Die Anilide werden zweckmäßig durch Erhitzen von Acetessigester mit Anilin oder seinen o-Substitutionsprodukten oder Homologen in einem indifferenten Lösungsmittel hergestellt.

Thiocarbanilid s. Harnstoff.

Wirtschaftliches[1]. Während in den Jahren 1907—1912 die Ausfuhr aus Deutschland an Anilinöl und Anilinsalz etwa 75 000—80 000 *dz* im Werte von 6,5—7,5 Million. M. betrug, ist sie, wie aus nachstehender Tabelle ersichtlich, stark zurückgegangen, da besonders die Vereinigten Staaten und Frankreich ihre Produktion stark vergrößert haben.

---

[1] Bearbeitet von Dr. SCHAUB.

Deutschland[1]

246e. Anilin (Anilinöl), Anilinsalze

	Ausfuhr: dz.	1000 M.
1922 . . .	32 127	—
1923 . .	19 078	2 635
1924 . . .	8 455	1 236
1925 . . .	12 862	1 752
1926 . . .	15 120	1 939

Vereinigte Staaten[2]

Aniline oils and salts

	Ausfuhr: lbs.	$
1922 . .	341 220	65 602
1923 . .	497 457	95 023
1924 . .	375 459	101 437
1925 .	803 731	153 622
1926 .	379 142	65 926

Schweiz[3]

Pos. Anilin

	Einfuhr: dz	1000 Fr.
1922 . . .	12 660	1 938,6
1923 . . .	20 659	3 787
1924 . . .	19 027	3 389
1925 . . .	16 478,4	2 414,4
1926 . . .	12 020,7	1 609,6

Frankreich

Pos. Aniline, ses sels et dérivés sulfoniques; toluidine brute, orthotoluidine, ses sels et ses dérivés sulfoniques

	Einfuhr: dz	Ausfuhr: dz
1922	841	1 530
1923	252	9 837
1924	678	2 737
1925	7	5 547
1926	4	5 003

Japan

	Pos. Aniline oil		Pos. Aniline salt	
	Einfuhr:			
	Pic.	1000 Yen	Pic.	1000 Yen
1922 . . .	9 339	359	7 954	298
1923 . . .	5 718	213	5 056	147
1924 . . .	2 338	63	3 083	88
1925 . . .	5 346	178	1 017	32
1926 . . .	12 554	414	1 623	61

Literatur: *Chem. Trade Journ.* **1906**, 59. — H. E. Fierz-David, Grundlegende Operationen der Farbenchemie. 3. Aufl., Berlin 1924. — Lunge-Berl, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. 7. Aufl., Bd. 3, Berlin 1923. — G. Schultz, Die Chemie des Steinkohlenteers. 4. Aufl., Bd. 1, Die Rohmaterialien von E. Ferber, Braunschweig 1926. *F. Ullmann* und *G. Cohn.*

Anilingelb N (*I. G.*) ist p-Aminoazobenzol, dessen Herstellung unter Azobenzol beschrieben ist. Der Farbstoff ist für Gespinstfasern ganz unbrauchbar, weil er absublimiert und überhaupt sehr unecht ist. Man verwendet ihn daher unter dem Namen Spritgelb zum Färben von Spritlacken, Fetten, Käse u. s. w., da er nicht giftig ist. Auch stellt man andere Farbstoffe daraus her, wie z. B. Säuregelb, Tuchrot und Induline. *Ristenpart.*

Anilinschwarz. Die Entdeckung des Anilinschwarz dürfte Runge zuzuschreiben sein, der bereits im Jahre 1834 beobachtete, daß das aus Steinkohlenteer isolierte Kyanol (Anilin), als salzsaures Salz auf einen mit Bichromat getränkten Stoff aufgedruckt, nach 12^h eine grüne Färbung ergibt, die dem Waschen widersteht. Die praktische Verwendung dieser Reaktion zum Färben und Bedrucken der Gewebe war allerdings erst möglich, nachdem durch die Arbeiten von A. W. Hofmann die Identität des Kyanols mit dem Anilin, das man durch Reduktion von Nitrobenzol herstellen konnte, erwiesen war und das Anilin durch den Aufschwung der Farbenindustrie seit den Sechzigerjahren des vorigen Jahrhunderts technisch zugänglich geworden war.

Die englischen Chemiker Calvert, Clift und Lowe (*E. P.* vom 11. Juni 1860) waren wohl die ersten, die die Erzeugung von Dunkelgrün bzw. Dunkelblau (Azurin) auf der Faser durch Oxydation von Anilin erzielten; aber die eigentliche Herstellung von Anilinschwarz dürfte wohl erst Lightfoot in Accrington im Jahre 1863 (*E. P.* vom 28. Januar 1863) erreicht haben, der die Oxydation von Anilinsalz durch Chlorat bei Gegenwart eines löslichen Kupfersalzes als Sauerstoffüberträger vornahm. Die Lightfootsche Erfindung war von der größten Tragweite und ist die Basis zahlreicher späterer Verfahren. Für Druckzwecke ist allerdings das Lightfootsche Schwarz deshalb nicht geeignet, weil das lösliche Kupfersalz die Stahlrackel angreift; Charles Lauth hat (1864) das Verdienst, das unlösliche Schwefelkupfer eingeführt zu haben, das jetzt noch gebraucht wird; später (1876) wurden von Guyard und Witz dafür auch Vanadinsalze gebraucht, 1881 auch unlösliches Bleichromat (Schmidlin, vgl. Kattundruck). An Stelle von Chlorat erwiesen sich noch andere

[1] Die Einfuhr betrug im Jahre 1926 863 *dz* im Werte von 138 000 M.
[2] Die Einfuhr betrug in den Jahren 1922 und 1923 nur 55 bzw. 30 lbs. und hörte dann ganz auf.
[3] Die Ausfuhr betrug im Jahre 1926 46 *dz* im Werte von 12 800 Fr.

Oxydationsmittel als technisch geeignet, so Manganbister (LAUTH 1869), Bichromat (BOBOEUF 1865), Ferro- und Ferricyansalze bei Gegenwart von Chlorat (CORDILLOT, 1863) u. a. m., die sich nach und nach einführten und zu den jetzigen Verfahren Anlaß gaben.

Das Anilinschwarz ist in der Textilindustrie von größter Bedeutung; es werden täglich Tausende von Kilogramm Anilin auf der Faser zu Anilinschwarz oxydiert. Nur ein geringer Bruchteil wird in Substanz erzeugt und dient als Lackfarbe im Kattundruck.

Konstitution, Formel und Eigenschaften des Anilinschwarz.

Das Anilinschwarz bildet sich durch einen Oxydationsvorgang aus Anilin, u. zw. können, wie in der Einleitung schon erwähnt wurde, die verschiedensten Oxydationsmittel zur Verwendung kommen. Es ist allerdings hierbei zu beachten, daß die Oxydation nur unter bestimmten Bedingungen erfolgt; am besten geht sie bei Gegenwart eines Metalles vor sich, welches verschiedene Oxydationsstufen bildet und daher als Sauerstoffüberträger dient (Kupfer, Vanadium, Eisen u. s. w.); doch ist, wie ROSENSTIEHL erwiesen hat, die Gegenwart eines Metalles nicht unbedingt nötig, und es können auch organische Körper: p-Phenylendiamin, p-Aminophenol u. s. w. (vgl. GREENsches Verfahren) die Rolle des Sauerstoffüberträgers spielen.

Die Formel und Konstitution des Anilinschwarz selbst waren lange Zeit unbekannt, trotzdem sich viele Forscher: GOPPELSROEDER, NIETZKI, KAYSER, LIECHTI und SUIDA u. a. m. mit dieser Frage ausführlich beschäftigten. Es ist aber zu bemerken, daß die Anwendung des Anilinschwarz vom praktischen Standpunkte aus sich unbekümmert um die wissenschaftliche Forschung entwickelte, und die erst in den letzten Jahren erfolgte Aufklärung der Konstitution durch WILLSTAETTER, GREEN und Mitarbeiter hat vorläufig an den Anwendungsmethoden, die ohne Kenntnis dieser Konstitution entstanden waren, nichts geändert.

Die Oxydation des Anilins zu Anilinschwarz erfolgt unter Wasserstoffentziehung und wurde früher wie folgt formuliert: $x(C_6H_5NH_2)+xO=(C_6H_5N)_x+xH_2O$. Heute wissen wir, daß das Anilinschwarz der Formel $(C_6H_{4\,1/2}N)_8$ entspricht, daß also zur Oxydation etwas mehr Sauerstoff nötig ist, als man früher annahm. Dagegen besteht die Tatsache weiter, daß das Anilin nur in Form seiner Salze (Chlorhydrat, Sulfat, Nitrat, Tartrat u. s. w.) oxydiert werden kann, und da die entstandene Schwarzbase weniger Säure bindet als das als Ausgangsmaterial dienende Anilin, so muß notwendigerweise bei dem Oxydationsprozeß Säure frei werden, die unter ungünstigen Umständen auf die pflanzliche Faser zerstörend einwirken kann. Insbesondere hat sich dieser Übelstand in der ersten Zeit der Anilinschwarzerzeugung störend bemerkbar gemacht, bis er durch passende Maßnahmen (Anwendung der schwächer wirkenden organischen Säuren, Weinsäure z. B.) behoben werden konnte; doch ist es jetzt noch nicht möglich, ein Oxydationsschwarz oder Dampfschwarz herzustellen, welches die Faser absolut nicht angreift. Selbst bei den besten Verfahren ist eine Schwächung von mindestens 10% vorhanden, die bei unvorsichtigem Arbeiten ganz beträchtlich zunehmen kann. Dies ist der eine Übelstand des Anilinschwarz, der von Blauholzschwarz und Schwefelschwarz nicht geteilt wird; ein zweiter Übelstand ist seine Vergrünbarkeit, d. h. die Tatsache, daß Anilinschwarz beim Lagern und Tragen, insbesondere auch durch den Einfluß der schwefligen Säure grün wird. Um diese Tatsache richtig zu erfassen, sei, ohne auf Einzelheiten einzugehen, die an anderer Stelle ausgeführt werden sollen, folgendes über die Konstitution desselben hier bemerkt.

Der Oxydationsvorgang von Anilinsalz zu Anilinschwarz ist nicht sicher festgelegt. Nach neueren Ansichten (*B.* **53**, 28 [1920], **55**, 616, 3216 [1922]) bildet sich möglicherweise die Stufe $C_6H_5N=$, die dann der weitern Polymerisation anheimfällt. Vielleicht entsteht aber auch das Radikal C_6H_5NH-, aus dem durch Disproportionierung (*A.* **381**, 202 [1911]) und Zusammenlegen höhermolekulare Derivate gebildet werden.

Bei der Oxydation von Anilin werden nach den jetzigen Ansichten mindestens 8 Anilinkerne indaminartig verknüpft; es sind demnach verschiedene Chinonstufen denkbar, u. zw. 1- bis 4fach chinoide Produkte. Die 2fach chinoide Stufe dürfte dem sog. Emeraldin ($C_{48}H_{38}N_8$) entsprechen, welche als Base blau (Azurin von CALVERT), als Salz grün ist; durch Oxydation entsteht daraus das 4fach chinoide Schwarz, das Pernigranilin ($C_{48}H_{34}N_8$), welches viel dunklere Salze ergibt und daher von Säuren weniger verändert wird. Durch Einwirkung von Reduktionsmitteln, insbesondere schwefliger Säure, wird das Pernigranilin zu Nigranilin, dann zu Emeraldin reduziert und dadurch auch die Säureempfindlichkeit gesteigert; Nigranilin ist aber wie Emeraldin, wenn auch schwieriger, vergrünlich.

Der wenig gefärbten Leukobase des Anilinschwarz kann mit einiger Sicherheit die folgende entwickelte Formel zugeschrieben werden:

$C_{48}H_{42}N_8$:

C_6H_5–NH–C_6H_4–NH–C_6H_4–NH–C_6H_4–NH–C_6H_4–NH–C_6H_4–NH–C_6H_4–NH–C_6H_4–NH_2,

so daß die für uns interessanten Oxydationsstufen folgende Konstitution haben[1]:

C_6H_5–NH–C_6H_4–NH–C_6H_4–NH–C_6H_4–NH–C_6H_4–N=C_6H_4=N–C_6H_4–N=C_6H_4=NH

Emeraldin: $C_{48}H_{38}N_8$.

C_6H_5–NH–C_6H_4–NH–C_6H_4–N=C_6H_4=N–C_6H_4–N=C_6H_4=N–C_6H_4–N=C_6H_4=NH

Nigranilin: $C_{48}H_{36}N_8$.

C_6H_5–N=C_6H_4=N–C_6H_4–N=C_6H_4=N–C_6H_4–N=C_6H_4=N–C_6H_4–N=C_6H_4=NH

Pernigranilin: $C_{48}H_{34}N_8$

(wobei für die 2fache und 3fache chinoide Stufe die chinoiden Kerne willkürlich angenommen wurden).

Nun kennt aber die Technik ein wenig vergrünliches oder unvergrünliches Schwarz, das durch Säuren und Reduktionsmittel nicht oder kaum verändert wird, und welches aus dem vergrünlichen Schwarz durch weitergehende Oxydation, insbesondere bei Gegenwart von Anilin, erzeugt werden kann. Wenn man sich vergegenwärtigt, daß das Nigranilin ein Indamin ist, so wird die Überführung in unvergrünliches Schwarz dadurch bewirkt, daß durch Einführung von Anilin bei gleichzeitiger Oxydation ein Azinderivat sich bildet, u. zw. kann, da mehrere chinoide Stufen vorhanden sind, die Azinbildung ein oder mehrere Male stattfinden, so daß auch hier verschiedene Produkte bzw. Stufen denkbar sind.

GREEN kommt daher zum Schluß, daß das unvergrünliche Anilinschwarz ein hochmolekulares Azin, bzw. Arylazoniumderivat darstellt, welches als Base z. B. folgender Formel entspräche[2]:

[Strukturformel mit C_6H_5, N, =N–, H, NH_2]

Unvergrünliche Anilinschwarzbase nach GREEN (in o-chinoider Formulierung).

Diese Formel gibt vorläufig nur vermutungsweise die Konstitution des technischen Anilinschwarz wieder. Es ist dann weiter möglich, daß die endständige

[1] Vgl. WILLSTAETTER und Mitarbeiter, *B.* 42, 2147, 4118 [1909]; 43, 2588, 2976 [1910]; 44, 2162 [1911]; dann die folgenden Arbeiten von GREEN und Mitarbeitern.

[2] H. BUCHERER, *B.* 40, 3412 [1907]; 42, 2931 [1909]; A. G. GREEN und A. CH. WOODHEAD, *Journ. chem. Soc. London* 97, 2388 [1910]; A. G. GREEN und S. WOLFF, *B.* 44, 2570 [1911]; Journ. Soc. Dyers. 28, 250 [1912]; *B.* 46, 33 [1913]; F. GRANDMOUGIN, *Chem.-Ztg.* 37, 844 [1913].

Gruppe ebenfalls chinoid wird, und ferner kann durch Hydrolyse die Imidgruppe abgespalten und durch Sauerstoff ersetzt werden. Dies würde die Basizität verringern und dadurch die Unvergrünbarkeit erhöhen. In der ursprünglichen Ansicht WILLSTAETTERS war das unvergrünliche Schwarz ein Indaminschwarz mit endständiger O-Gruppe. Diese Auffassung erklärt nach den Untersuchungen des Verfassers nicht genügend das Unvergrünlichmachen. Zur Zeit ist die GREENsche Formel wohl der beste Ausdruck für das Verhalten der in der Hitze erzeugten technischen Anilinschwarz, während die durch kalte Oxydation erzeugten Anilinschwarz eher nach dem Indamintypus aufgebaut sind.

Welcher Stufe die auf der Faser erzeugten Schwarz entsprechen, ist mit Sicherheit nicht bekannt; aus dem sehr verschiedenen Verhalten der nach verschiedenen Methoden erzeugten Schwarz scheint aber hervorzugehen, daß die auf der Faser erzeugten Produkte selten einheitlich sind und wahrscheinlich Mischungen verschiedener Oxydations- bzw. Kondensationsstufen darstellen. Außerdem ist es möglich, daß zum Teil auch sauerstoffhaltige Produkte erzeugt werden, was aus der Hartnäckigkeit zu schließen ist, mit der die mit Hilfe von Metallsalzen erzeugten Schwarz Metalloxyde zurückhalten. Bei den mit Hilfe von Ferro- oder Ferricyaniden erzeugten Schwarz spielt das entstehende Berlinerblau ebenfalls eine gewisse Rolle; in anderen Fällen (Verfahren KÖNITZER) wird es sogar als Beize benutzt.

Man ist entschieden berechtigt, anzunehmen, daß die Anilinschwarz, die auf der Faser erzeugt werden, sehr verschiedenartiger Natur sein können; außer den Indaminschwarz (Emeraldin, Nigranilin und Pernigranilin) sowie den wenig vergrünlichen Azinschwarz, die wir zur bequemeren Übersicht unserer Entwicklung zugrunde gelegt haben, können alle möglichen Übergänge und Mischungen vorhanden sein. Man wird überhaupt zweckmäßiger von einer Anilinschwarzgruppe sprechen, die zahlreiche Glieder umfassen kann, wobei außerdem nicht ausgeschlossen ist, daß noch Körper aus andern Farbstoffgruppen entstehen, wie es die Bildung von mauveinartigen Farbstoffen bei der Oxydation beweist. Immerhin dürfte die gegebene Erklärung ein genügendes Bild der Erscheinungen bei der Oxydation von Anilin ergeben.

Durch weitergehende Oxydation ergibt das durch kalte Oxydation erzeugte Anilinschwarz (Indaminschwarz) glatt Chinon, woraus auch die Konstitution desselben folgt; die technisch erzeugten Schwarz sind jedoch gegen Oxydationsmittel erheblich beständiger, obgleich sie auch bei starker Oxydation in braune Produkte übergeführt werden können. Reduktionsmittel führen die Anilinschwarz durch Wasserstoffaufnahme in wenig gefärbte Leukoprodukte über, welche dann leicht wieder zu Schwarz oxydiert werden können.

Die Anwendung des Anilinschwarz wird an anderer Stelle besprochen werden (s. Druckerei, Färberei). *E. Grandmougin.*

Animasa s. Organpräparate.

Anisaldehyd, Anisöl s. Riechstoffe.

Anisidin s. Phenol.

Anstriche s. Firnis, Lacke, Erdfarben, Mineralfarben, Malerfarben und Rostschutzmittel.

Anthosin B (s. nebenstehende Formel), 3 B, 5 B (*I. G.*) [1912] sind nach *Fierz*, 122, 663, saure Azofarbstoffe mit 1,8-Aminonaphthol-4,6-disulfosäure als Azokomponente. Sie färben auf Seide ein Rot wie Eosin, sind aber licht- und waschechter. Die Waschechtheit wird durch Nachtannieren erhöht. Die Anthosine lassen sich auf Gips oder Bariumsulfat niederschlagen; die so erhaltenen lichtechten Lacke dienen in der Aquarellmalerei und im Steindruck. *Ristenpart.*

$Cl-C_6H_4-N=N-C_{10}H_2(OH)(SO_3H)_2-NH\cdot CO-C_6H_3Cl-Cl$

Anthosinviolett BB (*I. G.*) [1912] hat ähnliche Eigenschaften. *Ristenpart.*

CH CH

Anthracen ist ein fester Kohlenwasserstoff der aromatischen Reihe, der im Jahre 1882 von Dumas und Laurent in den hochsiedenden Teilen des Steinkohlenteers entdeckt wurde (*A.* 5, 10 [1833]; *Ann. Chim.* [2] **50**, 187). Die wichtigsten Arbeiten, welche Aufklärung über Natur, Eigenschaften und Konstitution dieses Körpers brachten, stammen von Fritzsche (*A.* **109**, 249 [1857]), Th. Anderson (*A.* **122**, 294 [1862]), Limpricht (*A.* **139**, 308 [1866]), Berthelot (*A.* **142**, 254) und Graebe und Liebermann (*B.* **1**, 49 [1868]; *A.* Suppl. 7, 297 [1870]).

Das reine Anthracen bildet vollkommen weiße Blättchen mit blauvioletter Fluorescenz. Es siedet unter gewöhnlichem Druck bei 360° und schmilzt bei 213°. Es ist in allen Lösungsmitteln in der Kälte schwer löslich. Dem Lichte ausgesetzt, geht es in Dianthracen über, ein Vorgang, der reversibel ist (Luther und Weigert, *Chem. Ztrlbl.* **1904**, II, 117; **1905**, I, 1152; *Ztschr. physikal. Chem.* **51**, 297).

Gewinnung. Anthracen wird lediglich aus Steinkohlenteer gewonnen, u. zw. aus dem bei 280–380° siedenden Anteil, und ist in anderen Teeren überhaupt nicht vorhanden. Je nach der Herkunft des Teers schwankt sein Reingehalt an Anthracen. So liefert Gasteer bei der Destillation ein Anthracenöl, aus dem sich ein Rohanthracen ausscheidet, das als Preßgut 33–37% Anthracen enthält; Kokereiteer dagegen liefert innerhalb der reichsten Fraktionen des Anthracenöls ein Preßgut von 20–24%, zuweilen aber auch nur von 14–16%. Um bei den gedrückten Marktpreisen die Fabrikation noch gewinnbringend zu gestalten, scheidet man bei der Destillation des Anthracenöls von vornherein die ärmeren Fraktionen von der Weiterverarbeitung auf Anthracen aus (A. Rispler, *Chem.-Ztg.* **34**, 1074 [1910]). Die Trennung des aus dem Anthracenöl beim Erkalten sich abscheidenden Rohanthracens ist unter Steinkohlenteer beschrieben. Sie wird durch Filterpressen, aber auch durch Nutschen und Schleudern vorgenommen. Die Begleiter des Rohanthracens sind Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren und Carbazol in beträchtlichen Mengen, in geringeren Methylanthracen, Pyren, Chrysen, Biphenoxyd, Acridin, Paraffin u. a. m. Bei der durch einen Waschprozeß nun folgenden Anreicherung werden diese Begleitkörper zum Teil entfernt. Als Waschmittel werden Solventnaphtha (Lösungsbenzol I und II) benutzt. Die Operation des Waschens wird in durch Dampf heizbaren und durch Wasser kühlbaren, mit Rührwerk versehenen Kesseln vorgenommen, aus denen das Waschgut dann auf Nutschen u. s. w. befördert wird. So entstehen die Handelswaren von 40–45% Reingehalt. Für die weitere Reinigung, die meist von den Farbenfabriken ausgeführt wird und die neben der Entfernung von Phenanthren hauptsächlich eine Abtrennung des Carbazols bezweckt, kommen technisch 2 Wege in Frage. Entweder man führt das Carbazol in eine Verbindung über, deren Trennung vom Anthracen sich leicht bewerkstelligen läßt, oder man bringt das Carbazol als solches in Lösung, u. zw. in einem Lösungsmittel, worin Anthracen sich nicht oder nur schwer löst. Solche Lösungsmittel sind die Pyridinbasen (*D. R. P.* 42053), Aceton und seine im Acetonöl befindlichen Homologen (*D. R. P.* 78861), Cyclohexanol und Homologe (*D. R. P.* 389 878) und die flüssige schweflige Säure (*D. R. P.* 68474 sowie 396 793); auch alkylierte Arylamine, wie 1- oder 2fach methyliertes oder äthyliertes Anilin, Toluidin, Xylidin u. a., sind vorgeschlagen worden (*D. R. P.* 377 473). Schließlich ist auch die Destillation des Rohanthracens mit Gasölen, die bei 260–315° sieden, patentiert worden (*D. R. P.* 369 366).

Von den Carbazolverbindungen, die man zur Trennung heranzieht, ist in erster Linie das Carbazolkalium zu erwähnen, das technisch allein in Frage kommt, ferner die Nitrosoverbindung, die Methylolverbindung, mit Formaldehyd erhalten, und die Acetylverbindung.

Das Verfahren, das Carbazol mit salpetriger Säure in benzollösliches Nitrosocarbazol überzuführen, während Anthracen in Benzol nur schwer löslich ist, stammt von Wirth (*D. R. P.* 122 852) und

wurde von B. HARDMAN (*Chem. Trade Journ.* **69**, 94; *Chem. Ztrlbl.* **1921**. IV, 869) nachgeprüft mit dem Ergebnis, daß es ratsam ist, nicht weniger als 10 Tl. Natriumnitrit auf 100 Tl. Rohanthracen anzuwenden Technische Bedeutung kommt diesem Verfahren nicht zu. Das gleiche gilt für das *D. R. P.* 386 597 von J. MICHAEL & Co., wonach das Carbazol mittels Formaldehyds in das in Alkohol leicht lösliche Methylolcarbazol umgewandelt werden soll, bzw. das *D. R. P., Zus. P.* 393 693, das die Überführung in das leicht lösliche Acetylcarbazol vorschlägt.

Der Weg der Trennung über das Carbazolkalium, eine von GRAEBE festgestellte Verbindung (*A.* **202**, 22 [1880]), ist schon lange bekannt. Ein Verschmelzen mit der dem Carbazolgehalt entsprechenden Menge festen Ätzkalis oder gar die Destillation des Anthracens über Ätzkali ist der hohen Temperaturen wegen mit zu großen Anthracenverlusten verbunden. Im *D. R. P.* 111 359 verfährt die A. G. FÜR TEER- UND ERDÖLINDUSTRIE so, daß sie das Rohanthracen mit 50%iger Kalilauge bei einer 260° nicht wesentlich übersteigenden Temperatur verschmilzt, das als untere Schicht sich abtrennende Carbazolkalium abläßt und das noch flüssige Anthracen in Benzol oder Solventnaphtha einfließen läßt, wobei sich beim Erkalten Anthracen von etwa 80—90% Reingehalt ausscheidet, während Phenanthren in Lösung bleibt.

Die beste Ausführungsweise ist jedoch die, welche dem *D. R. P.* 374 835 von KINZELBERGER & Co. zugrunde liegt. Hier wird das Rohanthracen in einem indifferenten Lösungsmittel mit Ätzkali auf Temperaturen unterhalb 200° erwärmt, wobei auch eine vollständige Umsetzung des Carbazols in seine Kaliverbindung und damit eine quantitative Trennung vom Anthracen bewerkstelligt wird.

Das Rohanthracen mit einem Gehalt von 53,4% Anthracen wird in siedender Solventnaphtha gelöst und durch nachfolgende Krystallisation der Lösung auf einen Reinheitsgrad von 70% Anthracen gebracht. 100 Tl. des vorgereinigten Anthracens werden mit 30 Tl. gepulvertem, mit Wasser angerührtem 75%igen Ätzkali und 300 Tl. siedender Solventnaphtha (*Kp* 145°) unter Rühren so lange erhitzt, als noch mit Naphtha vermischtes Wasser abdestilliert. Unter Zusatz von frischen Mengen Solventnaphtha scheidet sich das Carbazolkalium allmählich als schwerer sandiger Niederschlag ab. Ist die Abscheidung beendet, so wird die abgezogene Anthracenlösung zur Abkühlung gebracht und das in einem Reinheitsgrad von weit über 90% erhaltene carbazolfreie Anthracen von dem Lösungsmittel durch Filtration getrennt. Bei Anwendung eines größeren Überschusses von Ätzkali, beispielsweise von 60 Tl. 80%iger *KOH* auf 100 Tl. 70%iges Anthracen, erübrigt sich das Abdestillieren des Reaktionswassers.

Nach Mitteilung der *Riedel* kann man im KINZELBERGERschen Verfahren mit Vorteil Solventnaphtha durch Tetralin (s. auch *D. R. P.* 389 878) ersetzen, da Anthracen im warmen Tetralin sehr leicht löslich, im kalten Tetralin nahezu unlöslich ist, so daß aus der mit Anthracen heiß gesättigten Tetralinlösung ein krystallisiertes Endprodukt von 98—99% gewonnen werden kann.

Bekommt man auf diese Weise zweifellos ein hochwertiges Anthracen, so war es doch immer wieder die Kostenfrage, welche dazu drängte, durch leicht wiederzugewinnende Lösungsmittel das Carbazol zu entfernen und so das teuere Ätzkali zu umgehen. Immerhin muß man auch hier mit den unvermeidlichen Verlusten von Lösungsmitteln rechnen, aber auch damit, daß Anthracen sowohl in den Pyridinbasen als auch im Acetonöl nicht ganz unlöslich ist und die Lösungsverluste bei einer Operation 8—10% erreichen und übersteigen können. So gibt A. RISPLER (*Chem.-Ztg.* **34**, 1074 [1910]) folgende Zahlen, die sich auf 100 *kg* Rohanthracen beziehen:

Reingehalt des Rohanthracens	Angewendete Menge Lösungsmittel in *kg*	Gereinigtes Anthracen		Verlust an Reinanthracen	
		kg	Reingehalt in *kg*	*kg*	%
34,28	100 Pyridin	45,1	70,02% = 31,58	2,70	7,88
38,83	134 Aceton	43,75	79,76% = 34,89	3,94	11,58
39,37	134 Acetonöl	40,0	82,82% = 33,13	6,24	15,85

Aus diesen Zahlen ist aber auch weiterhin zu entnehmen, daß ein einmaliges Waschen mit diesen Lösungsmitteln nicht genügt und man es wiederholen muß. Da im technischen Rohanthracen mineralische Verunreinigungen, wie Sand, Eisen-

teile u. s. w. vorhanden sind, welche bei der weiteren Verarbeitung auf Anthrachinon stören, so destillieren die Farbenfabriken das Rohanthracen über. Gewöhnlich verfährt man dabei so, daß man das Anthracen direkt in eine mit Pyridin beschickte Vorlage hineindestilliert. Hierfür verwendet man das Pyridin aus der zweiten Reinigung, u. zw. etwa 2000 *kg* auf 3000 *kg* Rohanthracen. Die kugelförmigen Destillationsblasen mit weitgehaltener Haube sind zum Ablassen des Destillationsrückstandes mit Ablaßhahn versehen. Der Feuersicherheit wegen sind sie vom übrigen Fabrikationsraum durch eine Mauer getrennt, die sie mit dem zum Kühlrohr führenden Rüssel durchstoßen. Um den Kühler von den sublimierenden Anteilen des Rohanthracens frei zu halten, ist ein Kratzer an einer langen eisernen Stange vorgesehen. Nach beendeter Destillation und dem völligen Erkalten der Rührwerkvorlage wird ihr Inhalt auf eine Nutsche gebracht. Das Filtrat wird destilliert und das vorgereinigte Anthracen einem nochmaligen Waschprozeß mit frisch destilliertem Pyridin in einem mit Rührwerk versehenen Druckkessel bei etwa 100° unterworfen. Um das Filter- oder Preßgut vom zurückgehaltenen Pyridin zu befreien, wird letzteres aus einem Destillationskessel mit Wasserdampf übergetrieben oder in Vakuumapparaten durch Trocknen entfernt.

Für die vorstehend beschriebene Reinigung kann, wie bereits angegeben, statt des Pyridins auch Acetonöl gewählt werden, das gleichfalls gute Resultate ergibt.

Im *D. R. P.* 226 112 gibt K. FRANKHAENEL an, Rohanthracen von 32% mit der 3fachen Menge Pyridindämpfen bei etwa 250° in eine gekühlte Vorlage überzublasen, wobei ein Anthracen von 96% gewonnen werden soll. Welche Vorteile dieser Vorschlag vor der Krystallisationsmethode bietet, ist nicht recht einzusehen. Auch das im *D. R. P.* 369 366 von L. WEIL und CHEMISCHE FABRIK BILLWÄRDER angegebene Verfahren, wonach Anthracen mit Gasöl vom *Kp* 260–310° überdestilliert werden soll (vgl. A. WOLFRUM, *Chem. Apparatur* **1925**, 241), ist ohne jeden technischen Wert. Abgesehen davon, daß durch Polymerisation Verluste an Gasöl eintreten, ist das erzielte Anthracen nur etwa 70%, und zum gleichen Ergebnis gelangt man durch Krystallisation aus diesem Lösungsmittel.

Ganz vorzüglich scheinen sich nach den Angaben des *D. R. P.* 389 878 der TETRALIN G. M. B. H. das Cyclohexanol und Cyclohexanon zur Reinigung zu eignen. 100 *kg* Rohanthracen von 45% lösen sich bei 90° in 200 *kg* Cyclohexanon auf, und beim Erkalten scheiden sich 43 *kg* Anthracen von 95%, d. s. 91% d. Th., aus. Benutzt man mit Tetralin vorgereinigtes Anthracen, so werden nahezu 100% Reinanthracen erhalten. Nach Mitteilung von *Riedel* ist jedoch die Verwendung von Cyclohexanol u. s. w. aus wirtschaftlichen Gründen nicht angängig.

Die Reinigung von Rohanthracen mit flüssiger schwefliger Säure ist zuerst in dem *D. R. P.* 68474 von *Bayer* beschrieben. Nach diesen Angaben ist Reinanthracen nur sehr wenig in flüssigem Schwefeldioxyd löslich, während die Begleiter des Rohanthracens, wie Phenanthren und Carbazol, sehr leicht von ihm aufgenommen werden, so daß damit eine völlige Reinigung erzielt werden kann. Technische Anwendung hat dieses Verfahren wohl wegen der apparativen Schwierigkeiten nicht gefunden. Nachdem aber durch EDELNANU gezeigt wurde, daß SO_2 zur Reinigung von Erdöl (s. d.) vorzügliche Dienste leistet, hat die ALLG. GES. F. CHEMISCHE INDUSTRIE das EDELNANU-Verfahren auch auf Rohanthracen angewendet. Gemäß ihrem *D. R. P.* 396 793 wird Rohanthracen systematisch mit von früheren Extraktionen herrührenden Mutterlaugen, beginnend mit der am stärksten mit Extraktstoff angereicherten, und schließlich mit reinem SO_2 extrahiert. Das Verfahren liefert ein außerordentlich reines Anthracen in sehr guter Ausbeute, und seiner technischen Anwendung dürfte nur die teure Apparatur hindernd im Wege stehen.

Ob gemäß *D. R. P.* 113 291 von TH. WILTON sich auch flüssiges Ammoniak für vorliegenden Zweck in gleich guter Weise eignet, konnte nicht festgestellt werden.

Das Anthracen findet Verwendung zur Herstellung von Anthrachinon.

Analyse. Die Wertbestimmung des Anthracens geschieht nach der Methode von LUCK (*Ztschr. analyt. Chem.* **16**, 81 [1877]). Sie besteht in der Oxydation zu Anthrachinon mittels Chromsäure in einer Lösung von Eisessig. Das dann durch Wasser abgeschiedene, filtrierte und getrocknete Anthrachinon wird mit rauchender Schwefelsäure von 16% Anhydrid zur Sulfurierung der noch vorhandenen Begleitstoffe in der Wärme behandelt. Das so gereinigte Anthrachinon wird gewogen und nach dem

Absublimieren das Aschegewicht abgezogen. In der „RÜTGERS-Methode" wird von J. SIELISCH diese alte „Höchster Anthracenprobe" dahin abgeändert, daß er die Sulfurierung umgeht, indem er das Anthrachinon mittels alkalischer Hydrosulfitlösung zu Hydroanthrachinon reduziert und in Lösung bringt, dann durch Filtration durch einen GOOCHschen Tiegel die ungelösten Begleitstoffe trennt und aus dem Filtrat das Anthrachinon durch Oxydation mit Luft oder Wasserstoffsuperoxyd wieder abscheidet (*Ztschr. angew. Chem.* **39**, 1248 [1926]).

Bei der Wertbeurteilung des Anthracens ist noch der Gehalt an Methylanthracen und an Paraffin zu berücksichtigen. Betreffs Bestimmung des Paraffins vgl. man HEUSLER und HERDE (*Ztschr. angew. Chem.* **8**, 253 [1895]) sowie KRÄMER und SPILKER (*Lunge-Berl* **3**, 433).

Literatur: E. DE BARRY BARNETT, Anthracene and Anthraquinone. London 1921. *Pohl.*

Anthracenöl ist die bei der Destillation des Steinkohlenteers (s. d.) zuletzt, also etwa zwischen 250 und 400°, übergehende, spezifisch schwerste Fraktion. Es hat ein *spez. Gew.* von etwa 1,1 und eine schmutziggrüngelbe Farbe, die durch Oxydation bald bräunlich wird. Dieses rohe Anthracenöl ist als solches jedoch nicht im Handel, da es nur bei Temperaturen über 60° flüssig ist, bei gewöhnlicher Temperatur aber starke Abscheidungen, etwa 6—10%, von Rohanthracen zeigt.

Es wird in den Teerdestillationen nach dem Abkühlen durch Abnutschen von den festen Abscheidungen befreit und gelangt dann als sog. filtriertes Anthracenöl in den Handel, meist aber nicht allein, sondern im Gemisch mit Steinkohlenteerkreosotöl als Imprägnieröl oder Heizöl, ferner nach entsprechender Aufbereitung als Naphthalinwaschöl, Röpertöl, welches zum Auswaschen des Naphthalins aus dem Leuchtgas dient. Das filtrierte Anthracenöl besitzt eine sehr große konservierende Kraft und bildet daher das Rohmaterial zur Herstellung des als Holzkonservierungsmittel bekannten Carbolineums (s. d.). Die höher siedenden Anteile des Anthracenöls, Teerfettöle genannt, dienen auch als Schmiermittel. Für alle diese Ölgattungen gibt es bestimmte handelsübliche Qualitätsvorschriften.

Die chemische Zusammensetzung des Anthracenöls ist noch nicht restlos geklärt. Es enthält bis 8% Phenole (sog. saure Öle), geringe Mengen Basen, z. B. Acridin, und neben an sich flüssigen, jedenfalls zum Teil aus Hydrüren des Phenanthrens, Anthracens, Chrysens und aus Methylnaphthalinen u. s. w. bestehenden Kohlenwasserstoffen eine große Anzahl fester Körper, die sich gegenseitig in Lösung halten oder durch die flüssigen Bestandteile gelöst sind, unter anderem Diphenyl, Acenaphthen, Fluoren, Diphenylenoxyd, Phenanthren, Anthracen, Carbazol, Pyren, Fluoranthen, Chrysen. *Mallison (Weger).*

Anthracenblau (*I. G.*) sind beizenziehende Anthrachinonfarbstoffe.

Anthracenblau WG wird dargestellt nach *D. R. P.* 6526, 67102, 76262, 87729, 89144 (*BASF*), 79768, 81694, 105 567 (*Bayer*), 109 613 (*BASF*) durch stufenweise Einwirkung von gewöhnlicher und schwach rauchender Schwefelsäure auf 1,5-Dinitroanthrachinon in Gegenwart von Borsäure und einem Reduktionsmittel, z. B. Schwefel (*Friedländer* **3**, 254, 257, 259; **4**, 283, 288, 293; **5**, 281). Die Borsäure begünstigt die Reaktion wahrscheinlich durch mittelbare Bildung von Borsäureestern. Vermutlich liegen penta- und hexahydroxylierte Anthrachinone vor, die aber außerdem Stickstoff enthalten, dem sie ihren Grünstich verdanken im Gegensatz zu den rotstichigen reinen Polyoxyanthrachinonen. Sie färben ein reines Blau auf tonerde- und ein grünstichiges Blau auf chromgebeizte Wolle. Sie sind billiger als Alizarinblau, dem sie an Lichtechtheit überlegen sind, in Walk- und Säureechtheit aber nachstehen. Nach der Einbadchrommethode gefärbt, sind sie walkechter, erhalten aber einen Stich ins Graue.

Ähnlich ist die Marke C [1902]. Die S-Marken: SWG, SWN und SWR sind Natriumsalze von Sulfosäuren und enthalten im wesentlichen das Natriumsalz der Hexaoxyanthrachinondisulfosäure, dargestellt nach *D.R.P.* 75490 [1893] (*M. L. B.*) durch

OH OH / NaO_3S — CO — OH / HO — CO — SO_3Na / OH OH

OH / HO — CO — / CO — OH / OH

Sulfurieren von Anthrachryson, Nitrieren, Reduzieren und Kochen der Diaminoanthrachrysondisulfosäure mit Alkalien (*Friedländer* 4, 337). Liefern, auf Wolle gefärbt und mit Chromfluorid nachbehandelt, ein Blau von guter Licht-, Säure- und Dekaturechtheit. Wegen der etwas geringeren Walkechtheit hauptsächlich in der Stückfärberei verwendet. *Ristenpart.*

Anthracenblauschwarz BE (*I. G.*), beizenziehender Azofarbstoff aus 1-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure und β-Naphthol.

N═══N, —OH, HO—, SO_3H

Nach *D.R.P.* 171 024 (1904, *Geigy*) werden 12 *kg* 1-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure in 50 *l* Wasser mit 1 *kg* Kupfervitriol (als Katalysator, der die Oxydation zur Chinonsulfosäure unterdrückt) und 3½ *kg* Natriumnitrit, jedes in *konz.* Lösung zugesetzt, diazotiert (*Friedländer* 8, 640). Oder man diazotiert nach *D.R.P.* 175 593 (1904, *Kalle*) das Zinksalz der Säure, nach Neutralisation mit Natronlauge, mit Natriumnitrit (*Friedländer* 8, 648). Oder man diazotiert die 1-Naphthylamin-2,4-disulfosäure nach *D. R. P.* 156 440 (1903, *BASF*) unter Austausch der 2-Sulfogruppe gegen Hydroxyl durch Natronlauge (*Friedländer* 8, 656). Die Kupplung mit β-Naphthol nehmen *Kalle* nach *D.R.P.* 195 228 [1904] (*Friedländer* 8, 1379) vor.

Der Farbstoff stellt ein dunkelbraunes Pulver dar, in Wasser und Alkohol violett löslich; mit Essigsäure und Glaubersalz angefärbt und mit Essig- oder Schwefelsäure ausgezogen, gibt er ein Rotbraun auf Wolle, das beim Nachchromen in ein Schwarz von vorzüglicher Licht-, Walk-, Säure-, Schwefel- und Dekaturechtheit übergeht. Besonders zur Herstellung echter Grau auf loser Wolle und Kammzug. Die neueren Marken BG [1910] und VB haben ähnlichen Charakter. *Ristenpart.*

Anthracenbraun G, R, W (*I. G.*) entsprechen Alizarinbraun. Marken von *Geigy* sind: FD und RD für die Druckerei, FF für die Färberei gechromter Wolle. *Ristenpart.*

Anthracenchromat-Farbstoffe (*I. G.*) sind beizenziehende Azofarbstoffe, die auf Wolle nach dem Chromatverfahren licht-, walk- und pottingechte Färbungen liefern. Von den verschiedenen Marken seien erwähnt, Anthracenchromat-blau XR; -braun BG [1913], EB und ER [1907]; -grau G [1909] und KB; -grün B]1907], FF und KB. *Ristenpart.*

Anthracenchromfarbstoffe (*I. G.*) sind gleichfalls licht-, walk- und säureechte beizenziehende Azofarbstoffe für Wolle, die nach einem der drei Chromverfahren gefärbt werden.

Anthracenchromblau B, BB, F, G [1904], R [1906], BW extra [1910]. Die letzte Marke eignet sich nur auf Chromsud, die andern auch für Chromentwicklung. B, F und R lassen Baumwolleffekte weiß.

Anthracenchrombraun A, D, SWN eignet sich sowohl für Chromsud und kann nachgechromt werden. SWN läßt Baumwolleffekte weiß.

Anthracenchromrot A [1902], B [1914], und G [1908] liefern, mit Chrom entwickelt, ein stumpfes Rot. Die Marke A läßt Baumwolleffekte weiß. Die Marken A und G können auch auf Chromsud, B auch mit Chromkali in einem Bade gefärbt werden.

Anthracenchromschwarz F, KC, KG, VT, aus Aminonaphtholsulfosäure R (2,3,6) und β-Naphthol oder Dioxynaphthalin oder alkylierten 1,8-Aminonaphtholdisulfosäuren, dargestellt nach *D. R. P.* 109 932 [1897] (*Friedländer* 5, 521), braunschwarze Pulver, in Wasser mit roter Farbe löslich, mit Bichromat entwickelt, werden zum Färben von Uniformtuchen zugelassen.

z. B. SO_3H—, —N═══N, —OH, HO—

OH, —N═══N, HO—, SO_3H

Anthracenchromviolett B, aus o-Aminophenol-p-sulfosäure und β-Naphthol, dargestellt nach *D. R. P.* 78409 (*Friedländer* 4, 785), dunkelbraunes Pulver, in Wasser bordeauxrot, in Alkohol gelbrot löslich, wird mit Chrom entwickelt und läßt Baumwolleffekte weiß. *Ristenpart.*

Anthracendirektgrün (*I. G.*) [1914], Beizenfarbstoff für Wolle, liefert, mit Bichromat im gleichen Bade gefärbt oder nachher entwickelt, ein wasch-, schwefel-, carbonisier- und dekaturechtes Dunkelgrün; Baumwolleffekte bleiben weiß. *Ristenpart.*

Anthracendunkelblau SW (*I. G.*) ist eine unreine, billige Marke der Anthracenblauklasse von gleichen Färbe- und Echtheitseigenschaften. *Ristenpart.*

Anthracengelb (*I. G.*), beizenziehender Disazofarbstoff aus Thioanilin und 2 *Mol.* Salicylsäure (*Schulz-Heumann* 4, 994, 2424, 2427). Braungelbe Paste oder

NaO_2C—, HO— ⟨C₆H₃⟩—N = N—⟨C₆H₄⟩—S—⟨C₆H₄⟩—N = N—⟨C₆H₃⟩—CO_2Na, —OH

Pulver, in Wasser schwer löslich, liefert auf Wolle nach allen 3 Chromungsmethoden ein licht-, walk-, schwefelsäure- und pottingechtes rötliches Gelb. Auch im Kammzugdruck verwendet.

Weitere Marken sind BG und KBN; letzteres entspricht wahrscheinlich Alizaringelb G (*Sandoz*). *Ristenpart.*

Anthracenorange G (*I. G.*) [1912], Beizenfarbstoff für Wolle nach den 3 Chromungsmethoden, walk- und lichtecht und gut egalisierend. *Ristenpart.*

N═N; NaO_2C; OH; $—NO_2$; SO_3Na; N = N; OH

Anthracenrot (*Ciba*), sekundärer saurer Disazofarbstoff aus Mono-o-nitro-benzidin, dessen Tetrazoverbindung zunächst mit Salicylsäure, dann mit 1-Naphthol-4-sulfosäure gekuppelt wird. *D.R.P.* 72867 [1892] (*Ciba, Friedländer* 3, 643). Färbt auf Wolle ein lebhaftes bläuliches Rot, licht-, schwefel- und waschecht. Durch Nachchromen mit Fluorchrom oder Bichromat oder auf Chromsud dunkler, aber walkechter. *Ristenpart.*

Anthracensäurefarbstoffe (*I. G.*) sind licht-, walk- und dekaturechte beizenziehende Azofarbstoffe für Wolle.

Anthracensäureblau BB, EB, ER [1908], färben auf Chromsud lebhafter als nach der Einbadmethode. Baumwolleffekte bleiben weiß.

Anthracensäurebraun B, Tetrakisazofarbstoff; nach *D. R. P.* 92655 werden 2 *Mol.* Aminosalicylsäure-azo-1-naphthylamin-6-sulfosäure mit tetrazotiertem Phenylendiamin gekuppelt (*Friedländer* 4, 791); auf Chromsud und nachgechromt.

Anthracensäurebraun G, N, R, SW, primärer Disazofarbstoff aus den Diazokomponenten Sulfanilsäure und p-Nitranilin und der Azokomponente Salicylsäure,

NaO_3S—⟨C₆H₄⟩—N = N—⟨C₆H₂⟩(—OH, CO_2H)—N = N—⟨C₆H₄⟩—NO_2

dargestellt nach *D. R. P.* 95066 [1896] (*Friedländer* 5, 518). Die Marke G hat die angegebene Zusammensetzung, bei den übrigen tritt an Stelle der Salicylsäure eine Aminosulfosäure des Naphthalins oder Benzols. Gelbliche bis rötliche Braun auf Wolle, mit Chrom entwickelt. Die Marken G, R eignen sich auch auf Chromsud. Neuere Marken sind LR und SL.

Anthracensäureschwarz DSF, DSN, SAS, SR (*I. G.*) [1891], sind sekundäre Disazofarbstoffe aus Aminosalicylsäure und Clevesäure (1-Naphthol-5-monosulfosäure) (*Schulz-Heumann* 4, 1515); auf Wolle, mit Chrom entwickelt. Die Marken DSF und DSN ziehen auch auf Chromsud. SR, DSF und DSN färben weiße Baumwolleffekte nicht an und eignen sich für Stückware. *Ristenpart.*

Anthrachinon wurde von LAURENT durch Behandeln von Anthracen mit Salpetersäure im Jahre 1840 aufgefunden und Anthracenuse genannt. ANDERSON untersuchte diese Substanz etwas eingehender und nannte sie Oxyanthracen. GRAEBE und LIEBERMANN führten hierfür den Namen

CO; CO

Anthrachinon ein (*B.* 2, 332 [1869]) und zeigten auch, daß die Verbindung zweckmäßig durch Oxydation von Anthracen mittels Chromsäure gewonnen werden kann, während die jetzt angenommene Diketonformel 1873 von FITTIG aufgestellt wurde.

Die von GRAEBE und LIEBERMANN aufgefundene Oxydation mittels Chromsäure bzw. mittels Alkalibichromat und Schwefelsäure diente bis vor kurzem ausschließlich zur technischen Gewinnung des Anthrachinons. Hierbei entsteht als Nebenprodukt Chromalaun, der als solcher verwertet wurde, bzw. bei Verwendung von Natriumbichromat eine Lösung von Natriumchromsulfat, die entweder elektrolytisch oxydiert oder auf Chromhydroxyd (s. d.) verarbeitet wurde. Das Verfahren selbst ist eingehend unter Alizarin, Bd. I, 196, beschrieben. Diese Methode dürfte in Bälde aber wahrscheinlich völlig verdrängt werden durch ein Verfahren, das wir WOHL verdanken. WOHL hat gezeigt, daß es möglich ist, Anthracen durch Oxydation mit Sauerstoff bzw. Luft unter Verwendung geeigneter Katalysatoren zu Anthrachinon zu oxydieren, ein Verfahren, das zum Unterschied von der alten Bichromatmethode keinerlei Nebenprodukte liefert. Des weiteren hat WOHL 1916, und anscheinend unabhängig von ihm GIBS (*A. P.* 1 285 117 [1917]) gezeigt, daß sich nach dem gleichen Verfahren auch Naphthalin zu Phthalsäure oxydieren läßt (s. d.), die dadurch zu einem Preis hergestellt werden kann, der es ermöglicht, sie nach der FRIEDEL-CRAFTSschen Synthese zum Aufbau von Anthrachinon (s. u.) zu verwenden. Im folgenden sollen noch diejenigen Vorschläge besprochen werden, die von anderer Seite zur Oxydation des Anthracens gemacht wurden.

So wird im *D. R. P.* 203 848 Anthracendampf mit Luft über Kohlen geleitet. Im *D. R. P.* 215 335 wird Anthracen mit Hilfe von Stickoxydverbindungen basischer Oxyde bei Temperaturen oberhalb 200° unter Zuführung von Luft oder Sauerstoff und schließlich in den *D. R. P.* 234 289, 254 710, 268 049 und 284 179 durch Stickoxyde oxydiert; jedoch geben alle diese Verfahren keine befriedigende Ausbeute bzw. kein völlig reines Anthrachinon und dürften, ebenso wie die *D. R. P.* 254 710 und 256 623, die zur Vermeidung der Bildung von Salpetersäure das Anthracen mit Zinkstaub oder Bleiglätte mischen und inerte feste Körper wie Bimsstein u. s. w. hinzufügen, nicht technisch ausgeführt werden. Auch die in dem *D. R. P.* 283 213 und den Zusätzen 284 083 und 284 084 beschriebenen Verfahren, wonach die Oxydation mit Salpetersäure ev. unter Zusatz von Quecksilberverbindungen vorgenommen werden soll, haben keine technische Bedeutung erlangt. Nach den in den *D. R. P.* 350 494, 388 382, 406 245, 406 777, 406 778 niedergelegten Verfahren der CHEMISCHEN FABRIKEN WORMS, A. G., wird die Oxydation von Anthracen mit Luft in einer Suspension von Essigsäure ausgeführt unter Benutzung von Nitriten als Sauerstoffüberträger. Hierbei wird ein sehr reines Anthrachinon erhalten, das völlig frei von Stickstoffverbindungen ist. Das im Rohanthracen enthaltene Carbazol bleibt als leicht lösliches Nitrosocarbazol in den Laugen, und es ist möglich aus 70%igem Rohanthracen ein Anthrachinon von 92–96% herzustellen in einer Ausbeute von 89–100% d. Th. Interesse verdient auch das im *E. P.* 8431 [1887] bzw. in der Anmeldung M 46377 von K. H. MEYER beschriebene Verfahren, wonach das Anthracen mittels Ferrisalze in saurer Lösung oxydiert wird und die hierbei entstehenden Ferroverbindungen durch Einblasen von Luft, ev. bei Gegenwart von Kupferverbindungen, wieder zu Ferrisalzen oxydiert werden. Die Oxydation wird also gewissermaßen durch Luft vorgenommen, und die Eisensalze dienen nur als Sauerstoffüberträger. Da die Umsetzung bei Gegenwart von heißer, verdünnter Schwefelsäure unter Druck vorgenommen werden muß, so dürfte die Frage der Apparatur einige Schwierigkeiten bereiten. Während des Krieges soll, nach den Angaben von *Fierz*, die in den *D. R. P.* 273 318 und 273 319 (*M. L. B.*) niedergelegte Methode, wonach die Oxydation mittels Natriumchlorats bei Gegenwart von Eisen- oder Chromsalzen erfolgte, Anwendung gefunden haben.

Von großer Wichtigkeit dagegen ist das von A. WOHL im *D. R. P.* 347 610 vom 23. Juni 1916 niedergelegte Verfahren, wonach Säuren oder andere Carbonylverbindungen erhalten werden aus Kohlenwasserstoff durch Einwirkung von Sauerstoff unterhalb Rotglut in Gegenwart von Sauerstoffüberträgern nichtbasischer Natur, deren Reduktionsstufen durch freien Sauerstoff unterhalb Rotglut regeneriert werden. Im *Zus. P.* 349 089 ist dann weiter die Verwendung von Metallsalzen sauerstoffübertragender Säuren geschützt. Als Katalysatoren werden Vanadiumoxyd, Molybdänoxyd, Chromoxyd u. s. w. erwähnt. Die Ausbeuten an Anthrachinon sind, wie aus dem *D. R. P.* 349 089 ersichtlich ist, ganz vorzüglich und betragen z. B. unter Verwendung von Silbervanadat bei 280° und Verwendung von Sauerstoff 117% des angewendeten Anthracens, d. s. 100% d. Th. Über die technische Durchführung des Verfahrens, die bereits im großen Maßstab erfolgte, sind keinerlei Details bekanntgeworden.

Anscheinend unabhängig von A. Wohl, aber 1 Jahr später als dieser, haben C. Conover und H. D. Gibbs das gleiche Verfahren aufgefunden und im *A. P.* 1 417 367 vom 7. Juni 1917 niedergelegt. Nach den Angaben von C. E. Senseman und O. A. Nelson (*Ind. engin. Chem.* **15**, 521) werden unter Verwendung von Vanadiumoxyd als Katalysator bis zu 81,2% Ausbeute erhalten, und ebenda findet sich auch ein für die Oxydation geeigneter Apparat beschrieben. (Vgl. auch die *E. P.* 173 723, 173 724, 173 789 der Salden Co., *Chem. Ztrlbl.* **1922**, II, 736.) Über die katalytische Oxydation von Anthracen mit Kohlensäure, die anscheinend auch sehr reines Anthrachinon liefert, vgl. das *D. R. P.* 408 184 der *BASF.*

Die Reinigung des rohen Anthrachinons, wie es bei Oxydation von unreinem Anthracen mittels Bichromats und Schwefelsäure erhalten wird, soll nach den Angaben des *E. P.* 519 210 von Kinzelberger & Co. (*Chem. Ztrlbl.* **1921**, IV, 587) durch Kochen mit *konz.* Kalilauge bei Gegenwart von Chlorbenzol oder Solventnaphtha erfolgen, während von W. H. Dawson im *E. P.* 174 784 (*Chem. Ztrlbl.* **1923**, II, 741) ein Umlösen aus Kresol empfohlen wird. Im *A. P.* 1 420 198 (*Chem. Ztrlbl.* **1923**, IV, 923) wird vorgeschlagen, die Verunreinigungen mit Chlorbenzol, Tri, Acetylentetrachlorid u. s. w. herauszulösen. Praktischen Wert dürften diese Vorschläge kaum besitzen.

In Amerika wird Anthrachinon in immer größerem Maßstabe synthetisch aus Phthalsäureanhydrid, Benzol und Aluminiumchlorid (*Chem.-Ztg.* **1926**, 956) nach der Friedel-Crafts-Synthese hergestellt, so daß die Gewinnung von reinem Anthracen außerordentlich zurückgegangen ist. Dies hängt wohl auch teilweise damit zusammen, daß man nach Fierz (*Ztschr. angew. Chem.* **1923**, 788) in Amerika die Beobachtung gemacht hat, daß ein Teer, aus dem man das Anthracenöl abgetrieben hat, ein sprödes und für die Teerung der Straßen wenig geeignetes Mittel lieferte. Die Herstellung erfolgt zweckmäßig nach dem von Heller (*Ztschr. angew. Chem.* **19**, 699 [1906], sowie *B.* **41**, 3631 [1908]) angegebenen Methode.

1 *kg* Phthalsäureanhydrid, 35 *kg* reines Benzol werden in einem mit Rückflußkühler und Rührer versehenen verbleiten Kessel, der sich in einem Wasserbade befindet, mit 1,8 *kg* sublimiertem Aluminiumchlorid versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur gerührt. Unter Entwicklung von Salzsäure löst sich das Phthalsäureanhydrid auf, und nach Ablauf von 2^h erwärmt man zur Beendigung der Reaktion langsam innerhalb 9^h bis auf 75°. Hierauf wird die Masse durch Eintragen in Eis zersetzt, Benzol mit Dampf abgeblasen, die ausgeschiedene harzige Benzoylbenzoesäure bzw. ihr Aluminiumsalz durch Lösen in Soda und Ausfällen mit Salzsäure gereinigt und getrocknet. Ausbeute 1,45 – 1,48 *kg* = 95 – 97% d. Th. Zur Überführung in Anthrachinon wird die getrocknete Benzoylbenzoesäure in 5—6 Tl. *konz.* Schwefelsäure (66° *Bé*) gelöst, kurze Zeit auf 150° erhitzt und das gebildete Anthrachinon mit Wasser ausgefällt. Über die technische Durchführung vorstehender Methode, die sich eng an die Angaben von Heller (s. o.) anschließt, s. u. Harding, *Color Trade Journ.* **9**, 184 [1921] sowie K. H. Klipstein, *Ind. engin. Chem.* **1926**, 1327.

Eigenschaften. Das Anthrachinon bildet gelbe Krystalle, die bei 284,6° schmelzen; *Kp* 382°. Es ist in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer löslich. Mit Natriumhydrosulfit entsteht Anthrahydrochinon (Grandmougin, *Journ. prakt. Chem.* [2] **76**, 138 [1907]), das sich mit roter Farbe in Alkalien löst. Es dient zur Herstellung von Anthrachinonfarbstoffen (s. d.) und den nachstehend beschriebenen Ausgangsmaterialien für diese.

Bei der Reduktion mit Zinn und Essigsäure entsteht Anthranol (Liebermann, *B.* **20**, 1854):

Zweckmäßiger jedoch kann man Anthranol nach den Angaben des *D. R. P.* 201 542 (*Bayer*) durch Behandeln einer Lösung von 10 Tl. Anthrachinon in 150 Tl. *konz.* Schwefelsäure mit 2,5 Tl. Aluminiumpulver bei 30—40° herstellen. Sehr gute Resultate (95% d. Th.) scheint auch die Reduktion von 60 Tl. Anthrachinon mit 60 Tl. Glucose, 650 Tl. 30%iger Natronlauge bei 230° unter Druck zu geben, wobei aus der alkalischen Reduktionslösung das gebildete Anthranol mit Säure ausgeschieden wird. Durch Umlösen des Anthranols aus Eisessig erhält man glänzende, schwach gelbe, bei 163 – 170° schmelzende Nadeln.

Das Anthranol dient zur Herstellung von Benzanthron, s. d.

Anthrachinonsulfosäuren. Die technische Herstellung der Anthrachinonsulfosäuren geschieht meist durch Sulfurierung des Anthrachinons mit rauchender Schwefelsäure. Je nach den Mengenverhältnissen, der Temperatur und der Reaktionsdauer kann man entweder Mono- oder Disulfosäuren herstellen, u. zw. bilden sich hierbei hauptsächlich β-Sulfosäuren. Erfolgt der Eintritt von zwei Sulfogruppen, so verteilen sich diese auf die beiden Benzolkerne des Anthrachinons, indem hauptsächlich 2,6- und 2,7-Anthrachinondisulfosäure entstehen.

Führt man dagegen, wie R. E. SCHMIDT (*B.* **37**, 66 [1904]), ILJINSKI (*B.* **36**, 4194 [1903]) und DÜNSCHMANN (*B.* **37**, 331 [1904]) unabhängig voneinander fanden, die Sulfurierung des Anthrachinons bei Gegenwart von Quecksilber oder seinen Salzen aus, so werden fast ausschließlich α-Sulfosäuren gebildet; bei der stärkeren Sulfurierung entstehen neben 45—50% 1,5- und 27% 1,8-Disulfosäure auch 5% 1,6- und 15% 1,7-Säure (FIERZ 484).

Die Herstellung der α-Sulfosäuren kann auch derart erfolgen, daß man die entsprechenden α-Nitroanthrachinone mit Sulfiten in wässeriger Lösung unter Druck erhitzt. Auch durch Oxydation der entsprechenden Anthrachinonmercaptane lassen sich die Sulfosäuren erhalten; jedoch beansprucht diese Methode kein technisches Interesse. Schließlich lassen sich die α- und β-Anthrachinonsulfosäuren noch durch Oxydation der entsprechenden Anthracensulfosäuren darstellen, die nach den Angaben des *D. R. P.* 251 695 von *Bayer* durch Sulfurierung von Anthracen bei Gegenwart von Eisessig entstehen; auch diese Methode ist ohne technisches Interesse.

Die Sulfogruppen in den Anthrachinon-α-sulfosäuren sind besonders reaktionsfähig; jedoch kann man in manchen Fällen auch mit den β-Derivaten, durch Erhöhung der Temperatur und Arbeiten unter Druck die gleichen Umsetzungen vornehmen.

Die Anthrachinon-mono- und die α-disulfosäuren lassen sich außerordentlich glatt durch Behandeln mit Natriumchlorat und Salzsäure in die entsprechenden Chloranthrachinone überführen, indem die Sulfogruppe durch Chlor ersetzt wird vgl. die Herstellung von 1-Chloranthrachinon). Da diese Umsetzung sehr gut verläuft und mit sehr geringen Substanzmengen ausführbar ist, so kann diese Reaktion zweckmäßig zur Charakterisierung der Anthrachinonsulfosäuren benutzt werden.

Anthrachinon-1-sulfosäure. Die Säure wird zweckmäßig nach den Angaben von ILJINSKI (*B.* **36**, 4197 [1903]) oder von R. E. SCHMIDT (*B.* **37**, 66 [1904]) hergestellt. Vgl. auch FIERZ (*Helv. chim. Acta* **10**, 199 [1927]) sowie A. COPPERS (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **44**, 907) über den Einfluß der Quecksilbermengen.

SO_3K CO CO

100 *g* Anthrachinon werden mit 1 *g* Mercurosulfat innig verrieben und mit 120 *g* rauchender Schwefelsäure von 20% SO_3 unter Rühren 1^h auf 150° erhitzt. Die dunkle Schmelze wird hierauf mit 1400 *g* Eis vermischt, einige Zeit aufgekocht und vom unangegriffenen Anthrachinon abfiltriert. Das gelbbraune Filtrat wird auf 90° erhitzt und mit 60 cm^3 einer gesättigten Kaliumchloridlösung versetzt, wobei sich das anthrachinon-1-sulfosaure Kalium in hellgelben Blättchen abscheidet. Diese werden nach dem Abkühlen auf 60—70° abgenutscht und mit kaltem Wasser gewaschen.

Die gleiche Säure entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von Anthrachinon-2-sulfosäure (DÜNSCHMANN, *B.* **37**, 331 [1904]). Durch Erhitzen mit Ammoniak oder aromatischen Aminen entstehen die entsprechenden Aminoanthrachinone (*Bayer, D. R. P.* 175 024). Beim Erhitzen mit Kalkmilch unter Druck bildet sich 1-Oxyanthrachinon (ILJINSKI, *B.* **36**, 4197 [1903]; R. E. SCHMIDT, *B.* **37**, 69 [1904]; DÜNSCHMANN, *B.* **37**, 333 [1904]). Die Hauptverwendung dürfte diese Säure wohl zur Herstellung von 1-Chloranthrachinon finden.

Das Anthrachinon-α-sulfosäurechlorid schmilzt bei 218° und wird durch Erhitzen unter Entwicklung von schwefliger Säure in 1-Chloranthrachinon umgewandelt.

Bei weiterer Sulfurierung ohne Quecksilber entsteht aus der Anthrachinon-1-sulfosäure Anthrachinon-1,6-disulfosäure und Anthrachinon-1,7-disulfosäure (WEDEKIND, *D. R. P.* 170 329 und ILJINSKI, *B.* **36**, 4198 [1903]).

Bei der Nitrierung bildet sich ein Gemisch von 5-Nitroanthrachinon-1-sulfosäure und 8-Nitroanthrachinon-1-sulfosäure (R. E. SCHMIDT, *B.* **37**, 71 [1904], und *Bayer, D. R. P.* 164293). Durch Behandeln mit Natriumchlorat und Salzsäure entsteht das bei 314° schmelzende 1,5-Chlornitroanthrachinon bzw. das bei 263° schmelzende 1,8-Chlornitroanthrachinon.

Anthrachinon-2-sulfosäure. Diese Säure entsteht bei der Sulfurierung des Anthrachinons mit rauchender Schwefelsäure. Bezüglich genauerer Angaben s. Alizarin, Bd. **I**. 196. Das zugehörige Säurechlorid schmilzt bei 197°. Die Säure wird meist in Form ihres Natriumsalzes („Silbersalz") abgeschieden. Dieses dient hauptsächlich zur Gewinnung von Alizarin und zur Herstellung von 2-Aminoanthrachinon. Das durch Behandeln mit Natriumchlorat und Salzsäure erhaltene 2-Chloranthrachinon schmilzt bei 210°. Bei der Nitrierung dieser Säure bildet sich die 1-Nitroanthrachinon-6-sulfosäure sowie die isomere 1-Nitroanthrachinon-7-sulfosäure (*M. L. B., D. R. P.* 145188, sowie R. E. SCHMIDT, *B.* **37**, 69 [1904]), die durch Erhitzen mit Natriumsulfit auf dem Wasserbade glatt in Anthrachinon-1,6-bzw.-1,7-disulfosäure verwandelt werden. (FIERZ, *Helv. chim. Acta* **10**, 206 [1927].)

Chloriert man Anthrachinon-2-sulfosäure nach den Angaben des *D. R. P.* 216071 (*BASF*) in schwefelsaurer Lösung bei Gegenwart von Jod, so entsteht eine 1,4-Dichloranthrachinon-β-(6 oder 7)-sulfosäure.

Die Anthrachinon-1,5-disulfosäure wird am zweckmäßigsten durch energisches Sulfurieren von Anthrachinon mit rauchender Schwefelsäure bei Gegenwart von Quecksilber hergestellt und nach den Angaben von R. E. SCHMIDT (*B.* **37**, 68 [1904]) von der isomeren Anthrachinon-1,8-disulfosäure getrennt. Vgl. auch FIERZ, *Helv. chim. Acta* **10**, 201 [1927]. Beide Verbindungen dienen wohl hauptsächlich als Ausgangsmaterial für die Gewinnung der entsprechenden Dichlor-, Diamino- und Dioxyderivate.

Anthrachinon-2,6-disulfosäure bildet sich als Nebenprodukt bei der Herstellung von Anthrachinon-2-sulfosäure. Sie wurde früher als α-Anthrachinondisulfosäure bezeichnet.

Sie entsteht als Hauptprodukt beim Erhitzen von 100 Tl. Anthrachinon mit 200—300 Tl. rauchender Schwefelsäure von 50% Anhydridgehalt auf 160—170°, bis alles Anthrachinon sulfuriert ist und eine gezogene Probe sich völlig klar im Wasser löst. Dann wird noch 1h erhitzt, um alle Monosulfosäure in Disulfosäure umzuwandeln, die Schmelze in die 3fache Wassermenge gegossen und mit *konz.* Natronlauge neutralisiert, wobei sich das Natriumsalz in feinen Kryställchen von bläulichgrauer Farbe ausscheidet, während in der Lauge die isomere Anthrachinon-2,7-disulfosäure gelöst bleibt.

Das durch Behandeln mit Natriumchlorat und Salzsäure daraus hergestellte 2,6-Dichloranthrachinon schmilzt bei 292°. Durch Erhitzen mit Ammoniak entsteht 2,6-Diaminoanthrachinon (*Bayer, D. R. P.* 135634). Bei der Kalkdruckschmelze entsteht Anthraflavinsäure (*M. L. B.*, 106505). Die hauptsächlichste Verwendung findet jedoch die Säure zur Herstellung von Flavopurpurin, dem Alizarin-Gelbstich des Handels.

Anthrachinon-2,7-disulfosäure bildet sich nach der bei der vorstehenden isomeren 2,6-Verbindung angegebenen Methode, u. zw. in umso größerer Menge, je niedriger die Sulfurierungstemperatur ist. Zweckmäßiger verfährt man jedoch derart, daß man das durch Chlorieren von Anthracen entstehende Dichloranthracen erst sulfuriert und die gebildete Dichloranthracendisulfosäure zu der Anthrachinondisulfosäure oxydiert. Diese Oxydation kann entweder durch Erhitzen mit Schwefelsäure oder durch Behandeln mit Braunstein erfolgen (J. of the Soc. of Arts **1879**, 589). Man kann natürlich auch die durch Sulfurierung von Anthracen entstehende Disulfosäure (*St. Denis, D. R. P.* 73961) zur Oxydation verwenden. Die Säure führte den Namen β-Anthrachinondisulfosäure; ihre Salze sind in Wasser leichter löslich als

die der isomeren α-Verbindung und zeichnen sich durch größeres Krystallisationsvermögen aus. Beim Erhitzen mit Kalkmilch unter Druck entsteht die Isoanthraflavinsäure (*M. L. B.*, *D. R. P.* 106505). Beim Erhitzen mit Ätznatron und chlorsaurem Kalium bildet sich Anthrapurpurin.

Literatur: „Die Sulfosäuren des Anthrachinons und seiner Derivate" von Dr. I. GOLDBERG und Dr. H. FRIEDMANN, Berlin 1909. Weidmannsche Buchhandlung (s. auch *Chemische Ind.* **1909** sowie FIERZ, *Helv. chim. Acta* **10**, 197 ff. [1927]).

Halogenanthrachinone. Von den Halogenanthrachinonen haben hauptsächlich die Chlorderivate technisches Interesse, u. zw. wegen der großen Reaktionsfähigkeit des Chlors, das insbesondere bei Gegenwart von Kupfersalzen außerordentlich labil ist. Das Chlor ist in den 1-Chlorderivaten bedeutend beweglicher als in den isomeren 2-Halogenverbindungen. Das 1-Chloranthrachinon ist in bezug auf Reaktionsfähigkeit der o-Chlorbenzoesäure oder dem o-Chlornitrobenzol an die Seite zu stellen.

1-Chloranthrachinon. Für die technische Herstellung dieser Verbindung kommt ausschließlich die von A. FISCHER (*Bayer*, *D. R. P.* 205195) aufgefundene Methode in Betracht (s. auch F. ULLMANN und P. OCHSNER, *A.* **381**, 2 [1911]; *B.* **46**, 2703 [1930]).

In einem mit Rückflußkühler und rasch laufendem Rührer versehenen Kolben werden 40 *g* anthrachinon-α-sulfosaures Kalium, 170 cm^3 rohe *konz.* Salzsäure, 1200 cm^3 Wasser zum Sieden erhitzt und in die kochende Flüssigkeit eine Lösung von 40 *g* Natriumchlorat in 200 cm^3 Wasser durch den Kühler langsam, innerhalb 3^h, zutropfen gelassen. Hierbei scheidet sich sofort reines gelbes 1-Chloranthrachinon ab.

Die im *D. R. P.* 131538 von *Bayer* beschriebene Methode zur Herstellung von α-Halogenanthrachinonen, die darin besteht, daß man α-Diazoanthrachinone mit Chlor- oder Bromwasserstoffsäure mit oder ohne Zusatz von Kupferoxydulsalzen behandelt, liefert keine so guten Ausbeuten. Das 1-Chloranthrachinon bildet gelbe, in heißem Benzol und Eisessig leicht lösliche, bei 162° schmelzende Nadeln. Es dient zur Einführung der verschiedenen Gruppen in das Anthrachinonmolekül.

2-Chloranthrachinon. Die Herstellung kann ebenfalls nach dem *D. R. P.* 205195, genau nach der bei der isomeren 1-Verbindung angegebenen Methode, vorgenommen werden unter Verwendung von anthrachinon-2-sulfosaurem Natrium (F. ULLMANN und E. KNECHT, *B.* **44**, 3128 [1911]). Recht gute Resultate gibt auch das im erloschenen *D. R. P.* 75288 der *M. L. B.* beschriebene Verfahren. Hiernach wird Phthalsäureanhydrid mit Chlorbenzol und Aluminiumchlorid zuerst zu Chlorbenzoylbenzoesäure kondensiert und diese dann durch Erwärmen mit Schwefelsäure in 2-Chloranthrachinon verwandelt (vgl. auch HELLER u. SCHÜLKE, *B.* **41**, 2627 [1908]).

Das β-Chloranthrachinon ist ganz schwach gelblich und schmilzt bei 210°. Es dient zur Herstellung von Küpenfarbstoffen. So liefert es z. B. beim Erhitzen mit 1-Aminoanthrachinon, mit oder ohne Zusatz von Kupfersalzen, 1,2-Dianthrachinonylimin, das Algolorange R (*D. R. P.* 174699 sowie 184905).

Dihalogenanthrachinone. Das gelbe, bei 251° schmelzende 1,5-Dichloranthrachinon sowie das isomere, bei 202° schmelzende 1,8-Dichloranthrachinon, ebenso wie das bei 213° schmelzende 1,7-Dichlor- bzw. das bei 203° schmelzende 1,6-Dichlorantrachinon werden am besten nach dem *D. R. P.* 205195 hergestellt.

Beim Erhitzen von 1,5-Dichloranthrachinon mit p-Toluidin unter Zusatz von Salzsäure bindenden Mitteln entsteht das 1,5-Ditoluidoanthrachinon, das durch Sulfurierung das Anthrachinonviolett (s. d.) der *BASF* liefert. Auch zur Herstellung von Indanthrenviolett RN extra (*BASF*) wird 1,5-Dichloranthrachinon benutzt. Das isomere 2,6-Dichloranthrachinon entsteht aus der 2,6-Anthrachinon-disulfosäure und Chlor in schlechter Ausbeute, da die Reaktion bei der Bildung von 2-Chloranthrachinon-6-sulfosäure stehenbleibt (FIERZ, *Helv. chim. Acta* **10**, 225 [1927]).

Es dürfte wohl zweckmäßig nach dem *D. R. P.* 271 681 durch Erhitzen des Chlorides der Anthrachinondisulfosäure mit Thionylchlorid erhalten werden.

Das 2,7-Dichloranthrachinon wird aus der 9,10-Dichloranthracen-2,7-disulfosäure (*D. R. P.* 228 876 *BASF*) mit Chlorat und Salzsäure hergestellt.

SO_3H—[CCl / CCl]—SO_3H → Cl—[CO / CO]—Cl

Es findet hierbei sowohl ein Ersatz der Sulfogruppen durch Chlor als auch eine Oxydation zum Chinon statt.

Was dann schließlich die 1,2-, 2,3- und 1,4-Dichloranthrachinone anbetrifft, so können sie aus den entsprechenden Dichlorphthalsäureanhydriden, Benzol und Aluminiumchlorid und durch Kondensation der so erhaltenen Benzoyldichlorbenzoesäuren mittels Schwefelsäure dargestellt werden (F. ULLMANN, *A.* **381**, 11 [1911]). Auf dieselbe Weise gewinnt man das gelbe, bei 191° schmelzende 1,2,3,4-Tetrachloranthrachinon (KIRCHER, *A.* **238**, 344 [1887]), in dem die in 1- und 4-Stellung stehenden Halogene sich durch besondere Beweglichkeit auszeichnen; jedoch haben alle diese Verbindungen noch keine technische Anwendung gefunden.

Das isomere 1,4,5,8-Tetrachloranthrachinon entsteht nach den Angaben des *D. R. P.* 228 901 (*Bayer*), indem man Anthrachinon, gelöst in rauchender Schwefelsäure, bei Gegenwart von Jod chloriert. Schließlich sei noch erwähnt, daß durch Behandeln von 1-Oxyanthrachinonen mit Phosphorpentachlorid (*D. R. P.* 290 879, *Agfa*) 1-Chloranthrachinon erhalten werden kann. Dieses Verfahren dürfte auch z. Z. die einfachste Methode zur Gewinnung von 1,4-Dichloranthrachinon sein (F. ULLMANN und A. CONZETTI, *B.* **53**, 832 [1920]).

Nitroanthrachinone. 1-Nitroanthrachinon. Von den beiden isomeren Mononitroanthrachinonen hat nur das 1-Nitroanthrachinon technisches Interesse. Es wird durch Nitrierung von Anthrachinon hergestellt. Hierfür existieren in der Literatur zahlreiche Vorschriften, die aber fast durchweg kein reines Produkt liefern. Die Schwierigkeit besteht nämlich darin, daß bei Verwendung der theoretischen Menge von Salpetersäure bereits Dinitroanthrachinon entsteht und daher ein gewisser Prozentsatz von Anthrachinon unverändert bleibt, der dann nur außerordentlich schwer von dem gebildeten Nitroanthrachinon getrennt werden kann. Man verfährt daher vielleicht zweckmäßig derart, daß man die Nitrierung mit einem geringen Überschuß an Salpetersäure vornimmt und das außerordentlich schwer lösliche Dinitroanthrachinon dann abtrennt. Relativ gute Resultate gibt nachstehende Methode, die im wesentlichen der von CH. LAUTH (*Compt. rend. Acad. Sciences* **137**, 662 [1903]) beschriebenen nachgebildet ist.

20,8 *g* Anthrachinon werden in 125 *cm*³ *konz.* Schwefelsäure (*D* 1,84) gelöst und die Lösung auf 50° erwärmt. Man läßt dann unter beständigem Rühren 7,6 *cm*³ Salpetersäure (D 1,4) derart zutropfen, daß die Temperatur annähernd auf 50° konstant bleibt. Ist alle Salpetersäure zugesetzt, so läßt man abkühlen und gießt das Reaktionsprodukt auf Eis. Hierbei scheidet sich das Nitroprodukt als gelber Krystallbrei aus, der abgesaugt, gepreßt und mit heißem Wasser neutral gewaschen wird (Ausbeute 25 *g*, *Schmelzp.* 217°). Zur Gewinnung von annähernd reinem 1-Nitroanthrachinon wird der Rückstand mit Toluol ausgezogen, wobei 2 *g* Dinitroanthrachinon als graues Pulver zurückbleiben. Beim Einengen der Toluollösung scheidet sich dann 1-Nitroanthrachinon aus, das durch wiederholte Krystallisation gereinigt wird. Nach dem Vorschlag von F. ULLMANN (*D. R. P.* 281 490) läßt sich aus dem rohen Nitrierungsprodukt Nitroanthrachinon durch Destillation im starken Vakuum abdestillieren, wobei bei 7 *mm* und 270° reines Nitroanthrachinon übergeht, während die höhersiedenden Dinitroprodukte zurückbleiben.

Im 1-Nitroanthrachinon ist die Nitrogruppe beweglich. Beim Erhitzen mit Anilin z. B. entsteht 1-Anilidoanthrachinon.

$$2\,C_{14}H_7O_2(NO_2) + 2\,C_6H_5\cdot NH_2 + Na_2CO_3 = 2\,C_{14}H_7O_2(NH\cdot C_6H_5) + 2\,NaNO_2 + CO_2 + H_2O$$

Durch Erhitzen mit Phenol und Ätznatron wird die Nitrogruppe durch den Phenoxyrest ersetzt (*D. R. P.* 158531, *Bayer*). Aber alle derartigen Umsetzungen dürften sich wohl besser mit dem leicht in reinem Zustande zugänglichen und bedeutend glatter reagierenden 1-Chloranthrachinon ausführen lassen. Die Hauptverwendung findet vielmehr das 1-Nitroanthrachinon zur Herstellung von 1-Aminoanthrachinon (s. d.). Hierfür wird zweckmäßig das neutral gewaschene, feuchte, rohe Nitrierungsprodukt benutzt.

Dinitroanthrachinone. Bei der weiteren Nitrierung von 1-Nitroanthrachinon oder bei der energischen Nitrierung von Anthrachinon entsteht ein Gemisch verschiedener Dinitroanthrachinone, u. zw. als Hauptprodukt das 1,5-Dinitroanthrachinon, ferner das 1,8-Derivat und in untergeordneter Menge dann noch das 1,6- und 1,7-Dinitroanthrachinon. Aus diesem Gemisch ist die 1,5-Verbindung am besten zu isolieren. Für die Darstellung kann man die Vorschrift von RÖMER (*B.* **16**, 366 [1883]) befolgen:

Man versetzt eine Lösung von 10 *g* Anthrachinon in Schwefelsäure mit 10 *g* Salpetersäure (*D* 1,48), läßt einige Tage stehen, fällt mit Wasser und extrahiert den Niederschlag so lange mit Alkohol oder Aceton, bis eine Probe sich in Zinnoxydulkali mit rein blauer Farbe löst. Der Rückstand liefert dann beim Umkrystallisieren aus Nitrobenzol große, gelbliche Prismen, die bei 422° schmelzen.

In der bei der Reindarstellung des 1,5-Dinitroanthrachinons abfallenden alkoholischen Mutterlauge befinden sich die isomeren Dinitroanthrachinone. Besonders leicht soll sich nach dem *D. R. P.* 72685 der *BASF* die 1,8-Verbindung abscheiden lassen; jedoch ist eine Reindarstellung unter Benutzung der daselbst gemachten Angaben trotzdem mit Verlusten verknüpft.

In den 1,5- und 1,8-Dinitroanthrachinonen sind die beiden Nitrogruppen beweglich und können durch Arylaminreste, Hydroxylgruppen u. s. w. ersetzt werden. Interessant ist die im *D. R. P.* 147851 (*Bayer*) angegebene Methode der Herstellung von Nitroaminoanthrachinonen:

NO_2 / CO / CO / NO_2 → NO_2 / CO / CO / NH_2

Diese bilden sich durch Erhitzen von Dinitroanthrachinon mit Dimethylanilin unter Zusatz eines Katalysators. Das 1,5-Nitroaminoanthrachinon schmilzt bei 293°, während die entsprechende 1,8-Verbindung bei 294° gleichfalls unter Zersetzung schmilzt.

Die Dinitroanthrachinone dienen zur Herstellung der entsprechenden Diaminoanthrachinone, aber ihre wichtigste Verwendung beruht auf der Überführung in blaue Beizenfarbstoffe durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure oder Schwefelsesquioxyd, die von der *I. G.* unter dem Namen Anthracenblau (Bd. **I**, 484) in den Handel gebracht werden. Die Herstellung der Farbstoffe erfolgt derart, daß man reines Dinitroanthrachinon oder das rohe Gemisch mit Schwefelsäure, rauchender Schwefelsäure oder Schwefelsesquioxyd ev. unter Zusatz von Borsäure behandelt. Hierbei entsteht, wie GATTERMANN und R. SCHMIDT zuerst nachgewiesen haben, aus der Nitrogruppe zuerst die Hydroxylamingruppe, die dann in die Aminooxygruppe umgewandelt wird. Infolge der hydrolysierenden Wirkung der Schwefelsäure wird die Aminogruppe durch Hydroxyl ersetzt und treten noch weitere Hydroxylgruppen in das Molekül ein (s. auch Anthrachinonfarbstoffe).

Aminoanthrachinone. Sowohl die Monoaminoanthrachinone als auch die Diaminoanthrachinone besitzen als Ausgangsmaterial ganz erhebliches Interesse.

1-Aminoanthrachinon. Das Produkt wird heute nach zwei verschiedenen Methoden hergestellt. Erstens durch Reduktion des Nitroanthrachinons und zweitens durch Umsetzung der Anthrachinon-1-sulfosäure mit Ammoniak unter Druck. Das nach dem letzten Verfahren hergestellte Aminoanthrachinon ist bedeutend reiner, besonders wenn man die Umsetzung bei Gegenwart von Oxydationsmitteln (s. u. 2-Aminoanthrachinon) vornimmt.

NH_2 / CO / CO

a) Aus 1-Nitroanthrachinon. Hierfür wird zweckmäßig pastenförmiges Nitroanthrachinon verwendet, wie es durch Lösen in Schwefelsäure und Wiederausfällen mit Wasser erhalten wird. Als Reduktionsmittel dient Schwefelnatrium (*Compt. rend. Acad. Sciences* **137**, 862 [1903]).

1 Tl. fein verteiltes, feuchtes Nitroanthrachinon wird mit 1,7—2 Tl. krystallisiertem Schwefelnatrium in einer Schale innig verrieben, wobei sich ein dunkel gefärbter zäher Teig von Anthrachinon-Hydroxylamin bildet. Man fügt nun 700 Tl. siedendes Wasser allmählich unter Rühren hinzu, wobei die Masse beim Erhitzen alsbald rot wird unter Bildung von Aminoanthrachinon. Wenn eine gezogene Probe beim Verreiben mit heißer Schwefelnatriumlösung keine grünen Stellen mehr aufweist, was nach einer Kochdauer von 20' der Fall ist, so wird das Aminoanthrachinon abgesaugt und neutral gewaschen. Es schmilzt bei 243°.

b) Aus Anthrachinon-1-sulfosäure. Nach diesem, im *D. R. P.* 175 024 (*Bayer*) beschriebenen Verfahren wird das anthrachinon-1-sulfosaure Kalium mit der 10fachen Menge 20%igen wässerigen Ammoniaks unter Druck auf 180—190° erhitzt, wobei außerordentlich reines 1-Aminoanthrachinon entsteht. Wird bei dieser Umsetzung die Sulfosäure eines aromatischen Nitrokohlenwasserstoffes zugesetzt, so wird die Ausbeute erheblich verbessert (*Ciba, D. R. P.* 391 073).

Mittels derselben Methode lassen sich auch Alkylamino- und Arylaminogruppen in das Anthrachinonmolekül einführen; jedoch wird man für die Herstellung dieser Verbindungen zweckmäßig Chloranthrachinone benutzen.

Man kann des ferneren die 1,5- oder 1,8-Anthrachinondisulfosäure nach der gleichen Methode in Aminoderivate verwandeln (*D. R. P.* 181 722, *Bayer*), wobei je nach der Temperatur und Menge Ammoniak entweder eine Sulfogruppe oder beide durch den Aminrest ersetzt werden.

Recht gut lassen sich 1-Aminoanthrachinon und seine Derivate auch herstellen, wenn man Chloranthrachinon mit p-Toluolsulfamid umsetzt und das entstehende Toluolsulfaminoanthrachinon durch Lösen in Schwefelsäure und Wiederausfällen mit Wasser zu 1-Aminoanthrachinon verseift (F. Ullmann und O. Fodor, *A.* **380**, 317 [1911]).

Cl — CO/CO — → $NH \cdot SO_2 \cdot C_7H_7$ — CO/CO — → NH_2 — CO/CO

Bei der Bromierung des 1-Aminoanthrachinons bildet sich beim Arbeiten in essigsaurer Lösung gemäß den Angaben des *D. R. P.* 160 169 (*Bayer*) das 2-Brom-1-aminoanthrachinon (I), während bei der energischen Bromierung das 2,4-Dibrom-1-aminoanthrachinon (II) entsteht. Für die Herstellung des letzteren verwendet man zweckmäßig Nitrobenzol als Lösungsmittel und führt die Bromierung bei etwa 120 bis 130° mit einem geringen Überschuß von Brom durch. In diesem 2,4-Dibromaminoanthrachinon ist das in 4-Stellung befindliche Brom außerordentlich beweglich. Durch Behandeln mit p-Toluidin bildet sich das Toluidoderivat (III), dessen Sulfosäure unter dem Namen Alizarinreinblau (s. d.) im Handel ist.

I. NH_2, CO, CO, Br II. NH_2, CO, CO, Br, Br III. NH_2, CO, CO, Br, $NH \cdot C_7H_7$

Von den Derivaten des 1-Aminoanthrachinons hat das Acetaminoanthrachinon ein gewisses Interesse. Es wird zweckmäßig durch Behandeln von Aminoanthrachinon mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure als Katalysator (*D. R. P.* 211 958, *BASF*) hergestellt. Es liefert bei der Chlorierung das 4-Chlor-1-acetaminoanthrachinon (*D. R. P.* 199 758, *BASF*) und bei der Nitrierung das 4-Nitro-1-acetaminoanthrachinon (*D. R. P.* 125 391).

Das 1-Acetaminoanthrachinon wird durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid und Kaliumacetat leicht in das sog. Anthrapyridon verwandelt.

$$NH\cdot CO\cdot CH_3 \quad \rightarrow \quad CO,\ CH,\ NH,\ C,\ CO$$

Das entsprechende 4-Brom-1-N-methylanthrapyridon liefert beim Behandeln mit 2-Aminoanthrachinon das von der *I. G.* in den Handel gebrachte Algolrot (s. d.).

In neuester Zeit hat auch das durch Benzoylierung von 1-Aminoanthrachinon entstehende 1-Benzoylaminoanthrachinon technisches Interesse erlangt, da im *D. R. P.* 225 232 von *Bayer* erkannt wurde, daß diese Verbindung sich verküpen läßt und Baumwolle in schönen gelben Tönen anfärbt. Sie kommt unter dem Namen Algolgelb WG in den Handel. Zur Herstellung kann man entweder 1-Aminoanthrachinon und Benzoylchlorid durch Erhitzen in Trichlorbenzollösung kondensieren, oder man setzt 1-Chloranthrachinon mit Benzamid um (*D. R. P.* 216 772, *Bayer*), jedoch gibt dieses Verfahren weniger gute Ausbeuten.

$$2\,[C_{14}H_7O_2\cdot Cl] + 2\,NH_2\cdot CO\cdot C_6H_5 + Na_2CO_3 = 2\,[C_{14}H_7O_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5] + 2\,NaCl + H_2O + CO_2$$

2-Aminoanthrachinon. Diese Verbindung wird nach dem von v. Perger (*B.* 12, 1567 [1879]) aufgefundenen Verfahren durch Erhitzen von anthrachinon-2-sulfosaurem Natrium mit Ammoniak unter Druck hergestellt.

$$C_{14}H_7O_2\text{—}SO_3Na + 2\,NH_3 = C_{14}H_7O_2\text{—}NH_2 + NaNH_4SO_3$$

Hierbei bildet sich, wie aus der vorstehenden Gleichung ersichtlich ist, Sulfit, das bei der hohen Temperatur reduzierend auf die noch vorhandene Anthrachinon sulfosäure einwirkt und sie in Produkte überführt, die sich nicht weiter in Aminoanthrachinon verwandeln lassen, so daß die Ausbeute im besten Falle nur 60% d. Th. beträgt. Eine wesentliche Verbesserung dieses Verfahrens ist im *D. R. P.* 256 515 der *BASF* beschrieben. Hierbei wird die Umsetzung bei Gegenwart von Oxydationsmitteln, z. B. regeneriertem Braunstein oder Arsensäure, vorgenommen, wobei das Oxydationsmittel sofort die gebildeten Sulfite zu Sulfaten oxydiert und dadurch die Bildung von Nebenprodukten verhindert.

Für die Herstellung werden z. B. 250 Tl. 2-anthrachinonsulfosaures Natrium, als 50%ige Paste, mit 156 Tl. regeneriertem Braunstein und 130 Tl. Wasser angerührt, 580 Tl. 25%iges Ammoniak hinzugefügt und unter Rühren 24^h auf 200° erhitzt. Beim Erkalten hat sich reines, bei 302° schmelzendes, orangerotes Aminoanthrachinon in fast quantitativer Ausbeute abgeschieden, das mit schwefliger Säure von Braunstein befreit wird. Nach Fierz, 491 soll Arsensäure die besten Ausbeuten liefern.

Dieses Verfahren liefert ferner gute Resultate bei der Gewinnung von 2,6- und 2,7-Diaminoanthrachinon und erhöht auch die Ausbeute bei der Verwendung der Anthrachinon-α-sulfosäuren. An Stelle von Ammoniak lassen sich natürlich substituierte Ammoniake verwenden.

Nach den *D. R. P.* 267 212, 273 810 (*M. L. B.*) läßt sich die Ausbeute an 2-Aminoanthrachinon auch auf 74% erhöhen, wenn man die Umsetzung der Anthrachinon-2-sulfosäure mit Ammoniak bei Gegenwart von Bariumsalzen vornimmt, wodurch die entstehende schweflige Säure in das schwer lösliche Bariumsulfit verwandelt wird, das nicht weiter auf das Anthrachinonmolekül einwirkt; jedoch ist eine Trennung des gebildeten, schwer löslichen Bariumsulfites mittels Salzsäure z. B. nötig. Durch einen Zusatz von Calciumchlorid und Ammoniumchlorid an Stelle von Bariumchlorid soll sich die Ausbeute auf 80% d. Th. steigern lassen.

Eine weitere Verbesserung in der Herstellung von 1- und 2-Aminoanthrachinon aus den entsprechenden Anthrachinonsulfosäuren hat die *Ciba* in ihrem *D. R. P.* 391 073 beschrieben, wonach als Oxydationsmittel Sulfosäuren aromatischer Nitroverbindungen, wie z. B. Nitrobenzolsulfosäure,

verwendet werden. Nach FIERZ, 491 soll die Ammoniakkonzentration 10—25% betragen, die Temperatur 180—200°, der Druck 40 *Atm.* und die Reaktionsdauer etwa 12h. Die Ausbeuten erreichen über 90%.

Die Hauptanwendung findet das 2-Aminoanthrachinon für die Herstellung von Indanthren und Flavanthren. Durch Bromierung bildet sich das 1,3-Dibrom-

[Strukturformel: 2-Aminoanthrachinon → 1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon]

2-aminoanthrachinon, dessen in 1-Stellung befindliches Bromatom außerordentlich beweglich ist. Zwei Moleküle lassen sich leicht miteinander kondensieren unter Bildung von Dibromindanthren (Algolblau CF, s. d.).

Ferner wird das 2-Aminoanthrachinon durch Behandeln mit Phosgen in das entsprechende Harnstoffderivat verwandelt, das von *M. L. B.* unter dem Namen Helindongelb 3GN in den Handel gebracht wird.

$$2\,C_{14}H_6O_2{-}NH_2 + COCl_2 = C_{14}H_7O_2{-}NH\cdot CO\cdot NH{-}C_{14}H_7O_2 - 2\,HCl.$$

Bei der Nitrierung des 2-Acetaminoanthrachinons oder der entsprechenden Urethanverbindung entsteht ein Gemisch der entsprechenden 1-Nitro- und 3-Nitroverbindung, das sich leicht trennen läßt und das bei 310—311° schmelzende 1-Nitro-2-aminoanthrachinon und das isomere, bei 316—317° schmelzende 3-Nitro-2-aminoanthrachinon nach dem Verseifen liefert. Die Produkte besitzen, ebenso wie die durch Reduktion daraus gewonnenen Diaminoanthrachinone, bis jetzt keinerlei technisches Interesse.

Bei der Sulfurierung bildet sich die 2-Aminoanthrachinon-3-sulfosäure, die Wolle in Orangetönen anfärbt, aber als Farbstoff kein Interesse hat. Sie liefert beim Behandeln mit der berechneten Menge Brom die 1-Brom-2-aminoanthrachinon-3-sulfosäure (*M. L. B., D. R. P.* 253 683), die beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf höhere Temperatur auffallenderweise in 2-Amino-3-bromanthrachinon umgewandelt wird, bei niederer Temperatur aber in normaler Weise das 1-Brom-2-aminoanthrachinon (*BASF, D. R. P.* 265 727 und *D. R. P.* 266 563) gibt. Das bei 311° schmelzende 3-Brom-2-aminoanthrachinon bildet sich auch, wenn man 2-Aminoanthrachinon in Nitrobenzollösung mit der berechneten Menge Brom (W. JUNGHANS, *A.* **399**, 327 [1913]) oder nach dem *D. R. P.* 261 270 der *BASF* 1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon mit 2-Aminoanthrachinon in schwefelsaurer Lösung erhitzt. Das isomere 1-Brom-2-aminoanthrachinon läßt sich nicht durch direkte Bromierung von Aminoanthrachinon oder Acetaminoanthrachinon herstellen. Dagegen wird nach dem *D. R. P.* 199 758 der *BASF* 2-Acetaminoanthrachinon in essigsaurer Lösung außerordentlich glatt in 1-Chlor-2-acetaminoanthrachinon verwandelt, und ebenso gibt die 1-Chlor-2-aminoanthrachinon-3-sulfosäure (*M. L. B., D. R. P.* 253 683) beim Spalten mit Schwefelsäure lediglich 1-Chlor-2-aminoanthrachinon.

Diaminoanthrachinone. Die Bildung des 1,2- und 2,3-Diaminoanthrachinons ist bereits erwähnt worden. Das 1,4-Diaminoanthrachinon bildet violette Nadeln und schmilzt bei 268°. Es kann durch Reduktion aus 1,4-Nitroaminoanthrachinon (*D. R. P.* 125 391 und 135 561, sowie *B.* **39**, 643 [1906]) oder aus 1,4-Dichloranthrachinon (*A.* **381** [1911]) hergestellt werden und liefert bei der Benzoylierung das Indanthrenrot 5GK (*I. G.*) (Algolrot 5G [*Bayer*]).

Das 1,5-Diaminoanthrachinon wird entweder durch Reduktion der entsprechenden Dinitroverbindungen oder aus der 1,5-Anthrachinondisulfosäure und Ammoniak erhalten. Es bildet rote Nadeln, die bei 319° schmelzen. Durch Benzoylierung entsteht daraus der gelbe, von *Bayer* unter dem Namen Algolgelb WG Teig in den Handel gebrachte Küpenfarbstoff. Das entsprechende 1,8-Diaminoanthrachinon bildet violette, bei 262° schmelzende Blättchen.

Arylaminoanthrachinone. Diese Verbindungen entstehen durch Umsetzung der α-Nitroanthrachinone mit aromatischen Aminen. Heute werden sie wohl ausschließlich aus den α-Halogenanthrachinonen dargestellt. Durch Einwirkung von 1-Chloranthrachinon auf Anthranilsäure entsteht z. B. die Anilino-anthrachinoncarbonsäure, die als Ausgangsmaterial für Indanthrenrotviolett 2 RN dient.

Besonders leicht reagieren die 1-ständigen Bromatome. So entsteht durch kurzes Erhitzen von 4-Brom-1-methylamino-anthrachinon mit p-Toluidin das entsprechende Toluidoderivat, das beim Sulfurieren das Alizarinastrol (*I. G.*) liefert.

In einigen Fällen, besonders bei Chinizarin und seinen Derivaten (Leukochinizarin), reagieren unter besonderen Versuchsbedingungen auch die *OH*-Gruppen mit den aromatischen Aminen unter Bildung der entsprechenden Mono- oder Diarylidoverbindungen, die durch Sulfurieren in wertvolle Farbstoffe (Alizarinirisol, Alizarincyaningrün) übergehen.

Dianthrachinonylamine. Diese Verbindungen werden zweckmäßig aus Chloranthrachinon und Aminoanthrachinon bzw. deren Derivaten hergestellt. Die Umsetzung erfolgt gewöhnlich derart, daß man äquimolekulare Mengen von Chlor- und Aminoanthrachinon bei Gegenwart von Salzsäure bindenden Mitteln und unter Zusatz von Kupfersalzen als Katalysator in Nitrobenzol- oder Naphthalinlösung erhitzt. Am besten verläuft die Reaktion unter Verwendung von 1-Derivaten; jedoch haben diese symmetrischen Produkte keinen Farbstoffcharakter und nur als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Farbstoffen Interesse. Sie dienen z. B. zur Herstellung von Indanthrenbraun R (Algolbraun R), Indanthrengrau K (Algolgrau 2 B) und Indanthrenolive R (Algololiv R). Die asymmetrischen Verbindungen dagegen, die z. B. aus 1-Chloranthrachinon und 2-Aminoanthrachinon (*D. R. P.* 168 224) oder aus 2-Chloranthrachinon und 1-Aminoanthrachinon (*D. R. P.* 174 699) entstehen, besitzen Farbstoffcharakter. Indanthrenorange 6 RTK (*I. G.*) (Algolorange R [*Bayer*]). Das gleiche gilt für das nebenstehende Produkt, das Indanthrenbordeaux B (*BASF*), das nach dem *D. R. P.* 184 905 aus 2 *Mol.* 2-Chloranthrachinon und 1 *Mol.* 1,5-Diaminoanthrachinon hergestellt wird. Alle diese Di- und Trianthrachinonimine sind außerordentlich hoch schmelzende, in den meisten Lösungsmitteln unlösliche Verbindungen.

Oxyanthrachinone. Für die technische Herstellung der verschiedenen Oxyanthrachinone kommen nachstehende Methoden hauptsächlich in Betracht.

1. Aus Anthrachinonsulfosäuren. Der Ersatz der Sulfogruppe durch die Hydroxylgruppe wird durch Erhitzen mit Erdalkalien unter Druck bewirkt (*M. L. B.*, *D. R. P.* 106505, *B.* **36**, 4197 [1903] und **37**, 69, 333 [1904], *Bayer* 170108). Auf diese Weise kann z. B. aus Anthrachinon-2-sulfosäure das 2-Oxyanthrachinon erhalten werden.

Die 1-Aminoanthrachinon-5-sulfosäure liefert beim Erhitzen mit Kalkmilch (*B.* **37**, 72 [1904]; *M. L. B.*, *D. R. P.* 148875) das 1,5-Aminooxyanthrachinon.

Bedeutend energischer als die Erdalkalien wirken die Ätzalkalien auf die Anthrachinonsulfosäuren ein. Hierbei findet in erster Linie, bei Verwendung von Anthrachinon-2-sulfosäure, die Bildung des Natriumsalzes von 2-Oxyanthrachinon statt, das aber bei der hohen Temperatur weiter zu Alizarinnatrium oxydiert wird. Der hierfür notwendige Sauerstoff wird der Anthrachinonsulfosäure entzogen, die in Anthracensulfosäure übergeht; daher muß man, um eine reduzierende Wirkung des Wasserstoffes zu verhindern, die theoretischen Mengen von Oxydationsmitteln, z. B. Salpeter oder Kaliumchlorat, hinzufügen (vgl. Alizarin).

Diese Reaktion, die als eine Oxydationsschmelze (Graebe, *B.* **39**, 795, 2507 [1906], s. u. Alkalischmelze) aufgefaßt werden kann, ist allgemeiner Anwendung fähig. Es bildet sich z. B. aus der Anthrachinon-2,6-disulfosäure bei der Oxydationsschmelze zuerst die 2-Oxyanthrachinon-6-sulfosäure, hierauf Alizarin-6-sulfosäure und schließlich daraus das Flavopurpurin:

Ähnlich wie Erdalkalien wirkt auch methylalkoholisches Kalium. So entsteht z. B. der Methyläther des Erythrooxyanthrachinons beim Erhitzen von Anthrachinon-α-sulfosäure mit methylalkoholischem Kali (*B.* **37**, 70 [1904]; *Bayer*, *D. R. P.* 156762 und 166748).

2. Aus Nitroanthrachinonen. An Stelle der Anthrachinonsulfosäure können auch die α-Nitroanthrachinone und ihre Abkömmlinge für die Gewinnung von Oxyanthrachinonen verwendet werden. So liefert z. B. nach dem *D. R. P.* 145238 (*Bayer*) das 1,5-Dinitroanthrachinon beim Erhitzen mit Pyridin unter Druck das Anthrarufin. An Stelle von Pyridin können auch die Hydroxyde alkalischer Erden benutzt werden (*D. R. P.* 158891, *Bayer*).

Nimmt man zur Umsetzung methylalkoholisches Ätznatron, so werden, wie im *D. R. P.* 75054 und 77818 (*M. L. B.*) gezeigt wird, die entsprechenden Methoxyverbindungen gebildet. Aus Nitroanthrachinon entsteht z. B. Methoxyanthrachinon.

3. Durch Oxydationsreaktionen. Diese Methode beruht auf der von R. Bohn (*D. R. P.* 46654 und 47252) im Jahre 1888 und von R. E. Schmidt (*D. R. P.* 60855) gemachten Beobachtung, daß in Anthrachinonderivate bzw. in Anthrachinon selbst durch Behandeln mit hochprozentiger rauchender Schwefelsäure Hydroxylgruppen eingeführt werden können. Es bilden sich zunächst Anhydride

der Sulfosäureäther, die dann in die freien Polyoxyanthrachinone übergehen. Weitere Untersuchungen haben ergeben, daß die Reaktion besonders glatt bei Zusatz von Borsäure und Verwendung von Quecksilber oder anderen Katalysatoren verläuft. So kann z. B. aus Anthrachinon, *konz.* Schwefelsäure und Borsäure bei 260° Chinizarin gewonnen werden, das dann weiter in Purpurin übergeht.

Verwendet man dagegen Schwefelsäure von 80% Anhydridgehalt, so bildet sich zuerst Anthrarufin, dann 1,5,8-Trioxy-, hierauf 1,2,5,8-Tetraoxyanthrachinon und schließlich 1,2,4,5,6,8-Hexaoxyanthrachinon.

Alizarin liefert das Chinalizarin (*Bayer*, *D. R. P.* 60855). Durch Behandeln mit Schwefelsäure können übrigens aus dem Dinitroanthrachinon ebenfalls Oxyanthrachinone hergestellt werden, indem die Nitrogruppen durch Hydroxyle ersetzt und weitere Hydrooxyle in das Molekül eingeführt werden. So wird z. B. das Anthracenblau WR (s. d.) aus dem 1,5-Dinitroanthrachinon hergestellt.

Das Verfahren, Hydroxylgruppen in Anthrachinon einzuführen, wurde in neuester Zeit noch verallgemeinert, indem es auch gelang, durch Behandeln von Anthrachinon mit *konz.* wässerigen Alkalien, unter Zusatz von Oxydationsmitteln, Alizarin herzustellen (*D. R. P.* 186526). In den *D. R. P.* 241806 und 249368 beschreibt *Bayer* auch die Herstellung sämtlicher bei der technischen Alizarinschmelze entstehenden Produkte durch Behandeln von Anthrachinon mit Alkalien bei Gegenwart von Sulfiten.

4. Aus Aminoanthrachinon. Für den Fall, daß die entsprechenden Aminoanthrachinone leicht zugänglich sind, können sie mittels der Diazoreaktion in die entsprechenden Oxyanthrachinone verwandelt werden. So entsteht z. B. 1-Oxyanthrachinon aus 1-Aminoanthrachinon (*D. R. P.* 97688, *M. L. B.* sowie F. ULLMANN und A. CONZETTI, *B.* **53**, 829 [1920]).

5. Durch Kondensationsreaktionen. Die FRIEDEL-CRAFTSsche Synthese, unter Verwendung von Phthalsäureanhydrid und Phenoläthern bzw. alkylierten Aminen (*D. R. P.* 112913) sowie freien Phenolen (F. ULLMANN, *B.* **52**, 2089 [1919]; *B.* **53**, 826 [1920]) findet keine technische Verwendung. Gute Resultate liefert die Kondensation von Phthalsäureanhydrid und Hydrochinon bei Verwendung von Schwefelsäure unter gleichzeitigem Zusatz von Borsäure. Nach dieser Methode entsteht z. B. Chinizarin, wobei man zweckmäßig anstatt Hydrochinon das billigere p-Chlorphenol benutzt (*Bayer*, *D. R. P.* 255031 sowie *E. P.* 245584, *Chem. Ztrlbl.* **1927**, I, 360).

Verwendet man α-Naphthol, so bildet sich das Oxynaphthacenchinon (*D. R. P.* 134985), das aber keine technische Verwendung gefunden hat:

$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle O + C_{10}H_7OH = C_{18}H_{10}O_3 + H_2O.$$

Von einiger Wichtigkeit ist die Herstellung von Anthragallol durch Kondensation von Benzoesäure mit Gallussäure:

$$C_6H_5CO_2H + C_6H_2(OH)_3CO_2H = C_{14}H_5O_2(OH)_3 + 2\,H_2O.$$

Als Nebenprodukt entsteht hierbei immer Rufigallussäure:

Nachstehend soll eine Übersicht über die wichtigsten Oxyanthrachinone sowie ihre technische Herstellung gegeben werden.

1-Oxyanthrachinon, Erythrooxyanthrachinon, entsteht nach dem *D. R. P.* 97688 (*M. L. B.*) durch Behandeln von 1-Aminoanthrachinon in schwefelsaurer Lösung mit Natriumnitrit und darauffolgendes Erhitzen. Es bildet orange Nadeln, die bei 190° schmelzen und keinen Farbstoffcharakter besitzen. Zweckmäßig wird es aus Anthrachinon-1-sulfosäure durch Erhitzen mit Kalkmilch hergestellt; man kann auch verdünnte Alkalien (*D. R. P.* 172642) oder Alkalicarbonate (*D. R. P.* 197649) verwenden. Durch Chlorierung mit Sulfurylchlorid entsteht hauptsächlich 1,4-Chloroxyanthrachinon, das auch aus Phthalsäureanhydrid, p-Chlorphenol und Aluminiumchlorid erhalten werden kann (F. Ullmann, *D. R. P.* 282493, 282494, *B.* **53**, 829 [1920]). Es kann zur Herstellung von Alizarinirisol R dienen.

2-Oxyanthrachinon, m-Oxyanthrachinon. Diese Verbindung wird am besten nach dem *D. R. P.* 106505 (*M. L. B.*) durch Erhitzen von anthrachinon-2-sulfosauren Salzen mit Erdalkalien unter Druck gewonnen. Sie bildet gelbe Blättchen, die bei 303° schmelzen.

1,2-Dioxyanthrachinon, s. Alizarin, Bd. I, 196.

1,3-Dioxyanthrachinon, Purpuroxanthin, Xanthopurpurin. Diese Verbindung, die kein technisches Interesse hat, wird durch Reduktion von Purpurin gewonnen (*D. R. P.* 212697).

1,4-Dioxyanthrachinon, Chinizarin. Neben den zahlreichen in den *D. R. P.* 81245, 81960, 86630, 125579, 153129, 162035, 162792 und 148792 beschriebenen Verfahren dürfte zur Herstellung von Chinizarin besonders die Methode des *D. R. P.* 255031 in Betracht kommen. Hiernach wird Phthalsäureanhydrid mit p-Chlorphenol bei Gegenwart von Borsäure und Schwefelsäure kondensiert. Einige technische Angaben über seine Herstellung und Umwandlung in Chinizaringrün sind in *Journ. Soc. chem. Ind.* **44**, 1222 [1925] gemacht. Es bildet gelbrote Blättchen oder rote Nadeln, die bei 192° schmelzen und sich in Alkalien mit blauer Farbe lösen. Das Chinizarin dient als Ausgangsmaterial für eine größere Anzahl von Farbstoffen, von denen insbesondere das Alizarincyaningrün und das Alizarinirisol (s. d.) Erwähnung finden sollen.

1,5-Dioxyanthrachinon, Anthrarufin. Dieses Produkt wird durch die Umsetzung der 1,5-Anthrachinondisulfosäure mit Kalkmilch (*D. R. P.* 170108) oder Alkalicarbonaten (*D. R. P.* 197649) gewonnen. Man erhält es ebenfalls aus dem 1,5-Dinitroanthrachinon durch Erhitzen mit Kalkmilch (*D. R. P.* 158891) oder mit Pyridin (*D. R. P.* 145238). Des ferneren sind in den *D. R. P.* 97674, 97688 und 101220 Darstellungsmethoden angegeben. Das Anthrarufin bildet hellgelbe Blättchen, die bei 280° schmelzen. Es dient zur Herstellung von Alizarinsaphirol B (s. d.).

1,6-Dioxyanthrachinon wird aus der 1-Nitroanthrachinon-6-sulfosäure nach den Angaben von Frobenius und Hepp (*B.* **40**, 1048 [1907]) hergestellt. Es bildet orangegelbe Nadeln, die bei 271° schmelzen. Beim Erhitzen mit Natronlauge und Salpeter liefert es Flavopurpurin. Eine technische Anwendung hat das Produkt bis jetzt noch nicht gefunden.

1,7-Dioxyanthrachinon, m-Benzdioxyanthrachinon. Es schmilzt bei 292° (ILJINSKI, *B.* 36, 4198 [1903]) und wird aus der 1,7-Anthrachinondisulfosäure hergestellt (*D. R. P.* 170329). Das Produkt findet keine technische Anwendung.

1,8-Dioxyanthrachinon, Chrysazin. Das Chrysazin schmilzt bei 193° und bildet rote, bläulich glänzende Nadeln. Es wird genau nach der bei der isomeren 1,5-Verbindung angegebenen Methode hergestellt. Es findet Verwendung zur Darstellung von Alizarinsaphirolen.

2,3-Dioxyanthrachinon, Hystazarin, wird aus der aus Phthalsäureanhydrid und Veratrol erhältlichen Dioxybenzoylbenzoesäure durch Behandeln mit Schwefelsäure hergestellt. Es bildet orangegelbe Nadeln, die bei 260° noch nicht schmelzen (*B.* 28, 118). Das Produkt findet keinerlei technische Verwendung.

2,6-Dioxyanthrachinon, Anthraflavinsäure. Die Substanz wird durch Erhitzen von anthrachinon-2,6-disulfosaurem Natrium mit Kalkmilch unter Druck gewonnen (*M. L. B., D. R. P.* 106505). Sie bildet gelbe Nadeln und wird in Flavopurpurin nach *D. R. P.* 194955 (WEDEKIND), 205097, 223103 (*Bayer*) übergeführt.

2,7-Dioxyanthrachinon, Isoanthraflavinsäure, wird genau wie die isomere 2,6-Verbindung unter Verwendung von Anthrachinon-2,7-disulfosäure hergestellt.

1,2,3-Trioxyanthrachinon, Anthragallol, wird durch Erhitzen von Benzoesäure mit Gallussäure hergestellt und ist unter dem Namen Anthracenbraun oder Alizarinbraun im Handel. Es bildet orangerote, bei 310° schmelzende Nadeln.

1,2,4-Trioxyanthrachinon, Purpurin, wird durch Oxydation von Alizarin mit Braunstein und Schwefelsäure hergestellt (s. Purpurin). Es bildet lange, orangefarbene Nadeln, die 1 *Mol.* Wasser enthalten und bei 256° schmelzen.

1,2,5-Trioxyanthrachinon, Oxyanthrarufin, wird aus Alizarin und rauchender Schwefelsäure unter Zusatz von Borsäure (*D. R. P.* 156960, *Bayer*) oder aus Anthrarufin mittels der Oxydationsschmelze (*D. R. P.* 195028, *M. L. B.*) hergestellt.

1,2,6-Trioxyanthrachinon, Flavopurpurin, wird am besten aus der Anthrachinon-2,6 disulfosäure mit Ätznatron unter Zusatz von Oxydationsmitteln gewonnen (s. auch *D. R. P.* 194955 und unter Alizarin, Bd. I, 204). Es wird von den verschiedenen Firmen unter dem Namen Alizarin G in den Handel gebracht. Es bildet goldgelbe Nadeln, die über 330° schmelzen und bei 459° sieden.

1,2,7-Trioxyanthrachinon, Anthrapurpurin oder Isopurpurin, wird aus der Anthrachinon-2,7-disulfosäure mittels der Oxydationsschmelze hergestellt (s. auch *D. R. P.* 137948). Es bildet orangefarbene Nadeln, die oberhalb 330° schmelzen und bei 462° sieden. Es färbt mit Tonerde gebeizte Baumwolle schwärzlichrot und ist unter dem Namen Alizarin Rotstich im Handel.

Des ferneren seien hier der Vollständigkeit wegen noch das 1,4,8- und 1,2,8-Trioxyanthrachinon erwähnt, die durch Oxydation von Chrysazin entstehen und anscheinend keine technische Anwendung finden.

Von den 22 möglichen Tetraoxyanthrachinonen dürften nachstehende technisches Interesse haben:

1,2,5,8-Tetraoxyanthrachinon, Alizarinbordeaux, Chinalizarin, wird durch Oxydation von Alizarin mit rauchender Schwefelsäure hergestellt (*D. R. P.* 60855, *Bayer*). Es schmilzt oberhalb 270° und sublimiert in dunkelroten Nadeln mit grünem Oberflächenglanz (im übrigen s. Alizarinbordeaux).

Das 1,3,5,7-Tetraoxyanthrachinon, Anthrachryson, wird durch Behandeln der 3,5-Dioxybenzoesäure mit Schwefelsäure hergestellt. Es bildet gelbe Blättchen, die oberhalb 360° schmelzen. Es dient zur Herstellung von Säurealizarinblau B B.

Pentaoxyanthrachinone. Von den 12 möglichen Isomeren hat nur das nebenstehende 1,2,4,5,8-Derivat als Farbstoff Interesse, das unter dem Namen Alizarincyanin R (*D. R. P.* 62018) in den Handel kommt und durch Oxydation von Alizarinbordeaux gewonnen wird.

Hexaoxyanthrachinone. 1,2,3,5,6,7-Hexaoxyanthrachinon, Rufigallussäure, wird durch Erhitzen von Gallussäure mit Schwefelsäure hergestellt und bildet kleine rote Krystalle.

Wichtig ist das 1,2,4,5,6,8-Hexaoxyanthrachinon, das unter dem Namen Anthracenblau (s. d.) in den Handel kommt und aus 1,5-Dinitroanthrachinon erhalten wird. Es kann auch durch Oxydation von Anthrachinon bzw. hydroxylierten Oxyanthrachinonen, wie z. B. Anthrachryson, gewonnen werden.

Was die Oxyanthrachinonsulfosäuren anbetrifft, so können sie entweder aus den entsprechenden Polysulfosäuren durch Erhitzen mit Alkalicarbonaten oder Kalkmilch dargestellt werden oder durch Sulfurierung der entsprechenden Oxyanthrachinone. Auch Aminoanthrachinonsulfosäuren lassen sich durch Diazotieren und Verkochen in bekannter Weise in die entsprechenden Oxyderivate verwandeln. Diese dienen entweder als Zwischenprodukte oder als Farbstoffe wie z. B. Alizarinrot S (s. d.).

Anthrachinonmercaptane. Die Mercaptane der Anthrachinonreihe besitzen bis heute anscheinend kein großes technisches Interesse. Die Anthrachinon-α-mercaptane können aus Anthrachinon-α-sulfosäure oder α-Chloranthrachinon durch Behandeln mit Schwefelnatrium leicht gewonnen werden (*D. R. P.* 204 772, 206 536 und 212 857).

Sie lassen sich ferner aus *a*-Aminoanthrachinonen nach der LEUCKARDTschen Methode (*M. L. B., D. R. P.* 241 985) oder durch Verseifung der Rhodanide (*D. R. P.* 206 054 und 208 640) herstellen. Eine große Anzahl dieser Mercaptane ist eingehend von L. GATTERMANN (*A.* **393**, 113 [1912]) beschrieben worden.

Anthrachinoncarbonsäuren. Diese Verbindungen haben als Zwischenprodukte ein gewisses Interesse.

Anthrachinon-1-carbonsäure. Diese Säure wird am zweckmäßigsten nach der von F. ULLMANN und W. VAN DER SCHALK (*A.* 388, 203 [1912]) angegebenen Vorschrift gewonnen. Man geht hierfür vom 1-Aminoanthrachinon aus, diazotiert es, verwandelt die Diazoniumverbindung mittels Kaliumkupfercyanürs in 1-Cyananthrachinon und verseift dieses endlich durch Kochen mit Schwefelsäure. Die Säure bildet hellgelbe Blättchen, die bei 294° schmelzen.

CO_2H / CO / CO

Auf dieselbe Weise kann man die 5-Nitroanthrachinon-1-carbonsäure und die 2-Bromanthrachinon-1-carbonsäure herstellen. Alle diese Säuren sind außerordentlich reaktionsfähig und kondensieren sich sehr leicht mit Phenylhydrazin unter Bildung von Phenylpyridazonanthron.

C_6H_5 / N / N CO / C / CO

Die 1,4-Chloranthrachinoncarbonsäure wird zweckmäßig aus dem aus Phthalsäureanhydrid und p-Chlortoluol leicht zugänglichen 1,4-Chlormethylanthrachinon durch Oxydation hergestellt. Die Oxydation kann entweder durch Erhitzen mit Schwefelsäure (*A.* 388, 217) oder zweckmäßiger noch nach dem *D. R. P.* 259365 der *BASF* erfolgen. Nach diesem Verfahren wird das Chlormethylanthrachinon in Nitrobenzollösung mit Chlor zur Carbonsäure oxydiert.

Die Anthrachinon-2-carbonsäure wird am besten nach dem erloschenen *D. R. P.* 80407 der *M. L. B.* hergestellt. Als Ausgangsmaterial dient die durch Kondensation von Toluol und Phthalsäureanhydrid mittels Aluminiumchlorids erhältliche p-Toluylbenzoesäure, die in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat zu der Benzophenondicarbonsäure oxydiert wird. Erhitzt man schließlich diese Verbindung mit *konz.* Schwefelsäure auf 150°, so entsteht in vorzüglicher Ausbeute die Anthrachinon-2-carbonsäure:

CO / CO_2H / CH_3 → CO / CO_2H / CO_2H → CO / CO / CO_2H

I. II. III.

Das Chlorid dieser Säure liefert bei der Kondensation mit 1-Amino- oder 1,5-Diaminoanthrachinon Mono- bzw. Dianthrachinoncarboyl-aminoanthrachinone von hervorragenden Echtheitseigenschaften.

Von den Derivaten der Anthrachinon-2-carbonsäure haben insbesondere die 1-Substitutionsprodukte Interesse. So wird z. B. die 1-Chloranthrachinon-2-carbonsäure nach den Angaben des *D. R. P.* 250742 (*BASF*) aus dem 1-Nitro-2-methylanthrachinon durch Behandeln mit Chlor hergestellt. (Vgl. auch F. ULLMANN und H. BINCER, *B.* 49, 732, 1213 [1916]).

NO_2 / CO / CO / CH_3 → Cl / CO / CO / CO_2H

Es findet hierbei also nicht nur eine Oxydation der Methylgruppe, sondern auch zu gleicher Zeit ein Ersatz der Nitrogruppe durch Chlor statt. Die Säure bildet schwach gelbe Nadeln, die bei 267—268° schmelzen. Sie enthält ein labiles Halogen, das mit Ammoniak, aromatischen Aminen, Aminoanthrachinonen, Thiophenolen u.s.w. außerordentlich leicht in Reaktion tritt. Durch Behandeln mit β-Naphthylamin z. B. bildet sich die β-Naphthylamino-1-anthrachinon-2-carbonsäure, die durch Abspaltung von Wasser in das Anthrachinon-naphthacridon übergeht, das von LÜTTRINGHAUS aufgefunden und von der *I. G.* als Indanthrenrot BN extra in den Handel gebracht wird.

NH / CO / CO / CO_2H → NH / CO / CO / CO

Technisch wichtig ist neuerdings auch die isomere Chloranthrachinon-3-carbonsäure (F. ULLMANN und J. CH. DASGUPTA, *B.* **47**, 561 [1914]) geworden, die als Ausgangsmaterial für die neueren Cibanonfarbstoffe der *Ciba* Verwendung findet (z. B. Cibanongrün GC, Cibanonbraun R, Cibanonblau 2 G.)

1-Nitroanthrachinon-2-carbonsäure wird am besten durch Behandeln von 1-Nitro-2-methylanthrachinon in salpetersaurer Lösung mit Oxydationsmitteln nach den Angaben des *D. R. P.* 229394 der *BASF* gewonnen. Die Säure bildet schwachgelbe, bei 287° schmelzende Nadeln. Sie enthält eine labile Nitrogruppe und dient zu ähnlichen Umsetzungen wie die 1-Chloranthrachinon-2-carbonsäure.

Des ferneren sei noch die Anthrachinon-1,2-dicarbonsäure erwähnt, welche nach den Angaben von R. SCHOLL (*B.* **44**, 2992 [1911] sowie *D. R. P.* 241624 und 243077) sehr leicht durch Oxydation von Naphthanthrachinon mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung erhalten wird.

CO CO → CO CO CO_2H —CO_2H

Die Säure hat ebenso wie die Anthrachinon-1-carbonsäure bis jetzt noch keine technische Verwendung gefunden.

Methylanthrachinone. Das 1-Methylanthrachinon läßt sich am einfachsten aus dem 1-Chlor-4-methylanthrachinon durch Behandeln mit Kaliumacetat und Spuren von Kupfer in Nitrobenzollösung herstellen (F. ULLMANN und W. MINAJEFF, *B.* **45**, 688 [1912]). Diese Verbindung hat, zum Unterschied von ihrem Isomeren, bis jetzt noch keine technische Verwendung gefunden.

2-Methylanthrachinon wird am zweckmäßigsten nach den Angaben von HELLER (*B.* **41**, 3632 [1908]) durch Kondensation der p-Toluylbenzoesäure mittels Schwefelsäure gewonnen.

CO CO —CH_3

50 *g* fein gepulvertes Phthalsäureanhydrid werden in 200 *g* trockenem Toluol heiß gelöst, nach dem Erkalten mit 75 *g* wasserfreiem Aluminiumchlorid versetzt, worauf 5h unter Luftabschluß bei gewöhnlicher Temperatur gerührt wird. Hierauf wird nach beendigter Salzsäureentwicklung noch 1h auf dem Wasserbad erwärmt, die Masse nach dem Erkalten mit Eis zersetzt, unverbrauchtes Toluol mit Dampf abgetrieben, der filtrierte und gewaschene Rückstand in Soda gelöst und mit Salzsäure wieder ausgefällt. Die auf diese Weise gewonnene p-Toluyl-o-benzoesäure (75 *g*) wird in 730 *g* rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) gelöst und 1½h auf dem Wasserbad erwärmt. Die Schmelze wird auf Eis gegossen und das filtrierte Methylanthrachinon durch Auskochen mit verdünnter Soda gereinigt.

Es bildet gelbe Nadeln, die bei 177° schmelzen. Das Methylanthrachinon dient zur Herstellung von Anthraflavon; ferner zur Gewinnung von verschiedenen Cibanonfarbstoffen und hauptsächlich für 1-Nitro-2-methylanthrachinon (s. u.).

Durch Behandeln mit Brom entsteht aus dem Methylanthrachinon ω-Dibrom-

I. CO CO —$CHBr_2$ II. CO CO —COH

methylanthrachinon (I), das durch Behandeln mit Kupfer (E. HEPP, *B.* **46**, 709 [1913]) oder Diäthylanilin (F. ULLMANN und L. KLINGENBERG, *B.* **46**, 721 [1913]) Anthraflavon liefert. Verseift man das ω-Dibromderivat mit Schwefelsäure nach den Angaben des *D. R. P.* 174984 (*BASF*) oder des *D. R. P.* 361043 (*M. L. B.*) mit Eisessig und Metallsalzen, so bildet sich Anthrachinonaldehyd (II), der schwach gelbe Blättchen bildet, die bei 185° schmelzen. Der Aldehyd (*B.* **46**, 718 [1913]) hat noch keine technische Verwendung gefunden.

1-Nitro-2-methylanthrachinon. Diese Verbindung entsteht durch Nitrierung von 2-Methylanthrachinon. Das Rohprodukt wird zweckmäßig nach den Angaben von FIERZ (*D. R. P.* 399741) durch Kochen mit Natriumsulfitlösung, ev. unter Druck (*D. R. P.* 413380, *Sandoz*), gereinigt. Die Substanz bildet gelbe glänzende Nadeln, die bei 269° schmelzen, und wird als Ausgangsmaterial für die

Gewinnung von Nitroanthrachinoncarbonsäure und Chloranthrachinoncarbonsäure sowie von 1-Amino-2-methylanthrachinon verwendet. Das letztere dient zur Herstellung von Cyananthrol und insbesondere für Indanthrengoldorange G.

Behandelt man 2-Chloranthrachinon mit Sulfurylchlorid bei Gegenwart von Jod, so entsteht hauptsächlich 1-Chlor-2-methylanthrachinon (F. ULLMANN und H. BINCER, *B.* **49**, 737 [1916]). Es schmilzt bei 169°. An Stelle von Sulfurylchlorid kann auch gemäß dem *D. R. P.* 293 156 der *Agfa* Chlor benutzt werden, jedoch ist das Reaktionsprodukt dann weniger rein.

Das isomere 2-Methyl-3-chloranthrachinon wird aus o-Chlortoluol und Phthalsäureanhydrid hergestellt (F. ULLMANN und J. CH. DASGUPTA, *B.* **47**, 557 [1914]). Es schmilzt bei 219° und dient zur Herstellung von Cibanonorange R (Verschmelzen mit Schwefel).

Literatur: E. DE BARRY BARNETT, Anthracene and Anthraquinone. London **1921**. — E. GRANDMOUGIN, La Chimie de l'Anthraquinone. *Chim. et Ind.* **9**, 46—52 [1923]. *F. Ullmann.*

Anthrachinonfarbstoffe. In der Geschichte der künstlichen Farbstoffe spielen die Anthrachinonfarbstoffe (auch als Anthracen- oder Alizarinfarbstoffe bezeichnet) eine bemerkenswerte Rolle sowohl in wissenschaftlicher als auch in technischer Hinsicht. In wissenschaftlicher Beziehung schon deshalb, weil mit der künstlichen Herstellung des Alizarins aus Anthracen, einem Bestandteil des Steinkohlenteers, die erste zielbewußte Synthese eines Naturproduktes, u. zw. eines außerordentlich wichtigen, bewerkstelligt wurde. Aber auch beim weiteren Ausbau dieses Gebietes haben sich wissenschaftlich sehr interessante Reaktionen ergeben, welche in mancher Beziehung den Anthrachinonderivaten eine Sonderstellung verleihen. In technischer Hinsicht ist das Gebiet deshalb außerordentlich wichtig, weil man in keiner anderen Farbstoffgruppe eine derartige Summe von Echtheitseigenschaften vereinigt findet, wie bei den Anthrachinonfarbstoffen. Gehören doch zu diesen die echtesten der überhaupt bekannten Farbstoffe, und die Alizarinfarbstoffe sind es, welche in erster Linie dazu beigetragen haben, das Vorurteil gegen die künstlichen Farbstoffe wegen ungenügender Echtheit zu beseitigen.

Die Geschichte der Anthrachinonfarbstoffe beginnt mit der im wahren Sinne des Wortes epochemachenden Synthese des wichtigsten Krappfarbstoffes, des Alizarins, aus Anthracen durch GRAEBE und LIEBERMANN im Jahre 1868, eine Synthese, die sich streng logisch auf die vorher von GRAEBE ausgeführten wissenschaftlichen Untersuchungen über Chinone und über das natürliche Alizarin aufbaut, und welche darin bestand, daß Dibromanthrachinon mit Kali verschmolzen wurde. In Erkenntnis der Wichtigkeit, welche diese Synthese für die Technik erlangen konnte, setzte sich die *BASF* alsbald mit den beiden Gelehrten zwecks gewerblicher Verwertung der Entdeckung in Verbindung. Bei dem damals in einigen Ländern noch mangelhaften Patentwesen war es ihr jedoch nicht möglich, sich eine Monopolstellung zu schaffen.

Die Herstellung des Dibromanthrachinons war technisch keine einfache Sache. Die Situation änderte sich aber mit einem Schlage, als CARO, GRAEBE und LIEBERMANN fanden, daß die durch Sulfurieren des Anthrachinons erhältliche Sulfosäure beim Verschmelzen mit Alkali noch viel leichter in Alizarin überging als Dibromanthrachinon; zudem war die Sulfosäure viel billiger herzustellen als das Bromderivat. Die gleiche Entdeckung machte A. W. PERKIN in England, sein englisches Patent reichte er aber einen Tag später ein als die deutschen Erfinder. In Preußen wurde das Patent wegen mangelnder Neuheit versagt! Durch diese Entdeckung war nun die Grundlage für eine rationelle technische Herstellung des künstlichen Alizarins gegeben. Allerdings gab es noch eine Menge schwieriger Probleme zu lösen. Zunächst mußte aus den hochsiedenden Fraktionen des Steinkohlenteers das bis dahin nur als kostbares Laboratoriumsprodukt bekannte Anthracen in großem Maßstabe gewonnen werden. Dann war die Oxydation des Anthracens zu Anthrachinon und die Reinigung des letzteren auszuarbeiten. Ferner wurde die interessante Tat-

sache festgestellt, daß das reine, blaustichige Alizarin — 1,2-Dioxyanthrachinon — nur aus der Anthrachinonmonosulfosäure entsteht, daß also bei der Kali- bzw. Natronschmelze neben dem Ersatz der Sulfogruppe durch Hydroxyl auch eine Oxydation, oder richtiger gesagt, die Einführung einer weiteren Hydroxylgruppe stattfindet. Bei der Sulfurierung des Anthrachinons, die anfänglich durch Erhitzen mit *konz.* Schwefelsäure auf sehr hohe Temperaturen (über 200°) ausgeführt wurde, entstand aber nur verhältnismäßig wenig Monosulfosäure. Neben anderen, unerwünschten Reaktionen treten vorwiegend 2,6- und 2,7-Disulfosäure auf, welche bei der Natronschmelze — wobei ebenfalls Einführung einer weiteren Hydroxylgruppe stattfindet — die Trioxyanthrachinone Flavo- und Anthrapurpurin (gelbstichiges Alizarin) liefern. Diese Sulfurierungsmethode war also keineswegs eine glatte, und zur Herstellung der für reines Alizarin benötigten Monosulfosäure waren umständliche Trennungen und Krystallisationen notwendig. Ein großer Fortschritt war daher die Einführung der rauchenden Schwefelsäure für die Sulfurierung des Anthrachinons 1873 durch J. J. KOCH in der Fabrik von GEBR. GESSERT in Elberfeld, wodurch die Sulfurierung bei viel niedrigerer Temperatur erfolgt und je nach der Wahl der Verhältnisse und Versuchsbedingungen entweder hauptsächlich Mono- oder Disulfosäure erhalten werden kann.

Eine weitere sehr wichtige Verbesserung, welche ebenfalls von KOCH herrührt, ist das Ausführen der Natronschmelze mit starker Natronlauge in geschlossenen Kesseln unter Druck unter Zusatz von chlorsaurem Kalium als Oxydationsmittel. Man hat es so mit einer stets flüssigen, homogenen und leicht durchzurührenden Schmelze zu tun; durch den Zusatz des Oxydationsmittels wird die obenerwähnte Einführung eines weiteren Hydroxyls viel besser und glatter erreicht als bei der früheren Arbeitsweise in offenen Kesseln oder in sog. Backöfen, wo die Oxydation durch den Luftsauerstoff in wenig vollkommener Weise erzielt wurde.

So erreichte die Fabrikation von Alizarinrot (Alizarin, Flavopurpurin und Anthrapurpurin) rasch einen hohen Grad der Vollkommenheit (über die technische Herstellung und weitere historische Angaben vgl. Alizarin, Bd. **I**, 196). Daß der Krapp mit dem künstlichen Alizarin nicht mehr wetteifern konnte, und daß sein Anbau daher in relativ kurzer Zeit so gut wie ganz verschwand, ist allgemein bekannt.

Zu erwähnen ist hier noch die von PERKIN entdeckte Darstellung der Anthrachinondisulfosäure durch Erhitzen von Mesodichloranthracen mit *konz.* Schwefelsäure, wobei zunächst bei niedriger Temperatur Dichloranthracendisulfosäuren entstehen, welche bei höherem Erhitzen mit *konz.* Schwefelsäure in die 2,6- und 2,7-Anthrachinondisulfosäure übergehen.

In neuerer Zeit ist ferner die direkte Überführung von Anthrachinon in Alizarin durch Erhitzen mit Alkali unter Zusatz von Oxydationsmitteln oder auch Reduktionsmitteln durch H. BONER (*BASF*) und C. MÖLLENHOFF (*Bayer*) bearbeitet und patentiert worden, beides wissenschaftlich sehr interessante Verfahren (*D. R. P.* 186526 und 241806).

Der weitere Ausbau der Anthrachinonfarbstoffe bestand zunächst in der Herstellung von Derivaten des Alizarins, welche andere Nuancen zeigten. Der Kolorist STROBEL in Mülhausen i. Els. bemerkte, daß Färbungen von Alizarinrot unter dem Einfluß von salpetrigen Dämpfen in Orange umschlagen, eine Beobachtung, die ROSENSTIEHL zur Darstellung des Alizarinorange (β-Nitroalizarin) führte.

Ein anderer Kolorist, M. PRUD'HOMME, beobachtete, daß dieses β-Nitroalizarin beim Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure einen blauen Farbstoff liefert. Diese Reaktion wurde von der *BASF* in technischer, von GRAEBE in wissenschaftlicher Beziehung weiterstudiert. GRAEBE stellte fest, daß der blaue Körper ein Chinolinderivat des Alizarins ist, und schuf durch diese wichtige Beobachtung die Grundlage für die SKRAUPsche Chinolinsynthese. Der Farbstoff wurde als Alizarinblau, seine von H. BRUNCK zuerst dargestellte wasserlösliche Bisulfitverbindung als Alizarinblau S

speziell für den Baumwolldruck in den Handel gebracht. Nächst dem Alizarinrot ist das Alizarinblau der wichtigste der „älteren" Alizarinfarbstoffe; es war der erste ernstliche Konkurrent des Indigo. Wichtig für die Entwicklung der bisher erwähnten Anthrachinonfarbstoffe, welche zunächst fast ausschließlich zum Färben und Drucken von Baumwolle benutzt wurden, war deren Einführung zum Färben von mit Chrom gebeizter Wolle, die von der *BASF* ausgegangen ist. Unterstützt wurde dieses neue Anwendungsgebiet durch die Einführung der Sulfosäure des Alizarinrots („Alizarinrot S"), besonders aber durch diejenige des Anthragallols (Anthracenbraun) (1,2,3-Trioxyanthrachinon) von SEUBERLICH (hergestellt durch Kondensation von Benzoesäure mit Gallussäure), dessen Bedeutung für die Wollfärberei von R. BOHN erkannt wurde. Das von DE LALANDE 1874 durch Oxydation von Alizarin mit Braunstein dargestellte synthetische Purpurin (1,2,4-Trioxyanthrachinon) hat als Farbstoff keine Bedeutung erlangt.

Damit schien im allgemeinen die Entwicklung der Anthrachinonfarbstoffe zu einem gewissen Stillstande gelangt zu sein. In der Tat war, sieht man von der Synthese des Alizarins selbst und vom Alizarinblau ab, die Ausbeute an neuen Erfindungen auf diesem Gebiet in mehr als 20 Jahren, seit GRAEBES grundlegender Synthese, im Vergleich zu anderen Farbstoffgruppen, wie aus den beiden ersten Bänden von *Friedländer* ersichtlich ist, recht spärlich. Die Bedeutung der Anthrachinonfarbstoffe beruhte eben nur auf der technischen Wichtigkeit der wenigen bis dahin bekannten Glieder dieser Reihe. Auch die später viel angegriffene Färbetheorie von LIEBERMANN und KOSTANECKI führte zu keinen praktischen Fortschritten.

Mit dem Jahre 1888 setzte nun überraschend eine neue und mächtige Entwicklung auf dem Gebiete der Anthrachinonfarbstoffe ein, die auch heute noch nicht abgeschlossen ist. Damals wurde nämlich das *D. R. P.* 46654 der *BASF* (BOHN) bekannt, welches die Darstellung von neuen Schwefelsäurederivaten des Alizarinblaus zum Gegenstand hatte, die teilweise durch Einwirkung hochprozentiger rauchender Schwefelsäure auf Alizarinblau erhalten wurden. Über die Natur der interessantesten dieser Produkte, des Alizaringrüns und Alizarinindigoblaus, war aus den Patentschriften nicht das geringste zu ersehen; aus dem Titel mußte man entnehmen, daß es sich um Körper handelte, welche in der Tat Schwefel oder Schwefelsäurereste in irgend einer Form gebunden enthalten.

Ganz unabhängig davon und einem ganz anderen Gedankengange folgend, hatte nun R. E. SCHMIDT ein Jahr darauf die Einwirkung von rauchender Schwefelsäure verschiedener Stärke auf Alizarin studiert. Das interessanteste Ergebnis war, daß bei Einwirkung von sehr hochprozentigem Oleum auf Alizarin bei gewöhnlicher Temperatur ganz glatt und in vorzüglicher Ausbeute ein schwefelhaltiges Zwischenprodukt (Schwefelsäureester) entsteht, welches beim Verseifen einen neuen, schwefelfreien Beizenfarbstoff liefert, der alsbald unter dem Namen Alizarinbordeaux in den Handel gebracht wurde (*D. R. P.* 60855). Das Alizarinblau hatte damals so viel Interesse, daß das erste, was mit dem neuen Farbstoff geschah, war, ein Nitroderivat daraus herzustellen und dieses in das entsprechende Chinolin überzuführen, mit dem Erfolge, daß ein Produkt erhalten wurde, welches im wesentlichen identisch war mit dem Alizarinindigoblau des *D. R. P.* 46654. Hiermit war der Zusammenhang der SCHMIDTschen und der BOHNschen Reaktion gegeben. Mittlerweile hatte auch GATTERMANN festgestellt, daß Alizarinbordeaux identisch ist mit dem Chinalizarin (1,2,5,8-Tetraoxyanthrachinon) von LIEBERMANN und WENSE. Das Schwefelsäureanhydrid hatte also auf Alizarin glatt hydroxylierend gewirkt, eine neue, höchst bemerkenswerte Reaktion. Der Verlauf dieser Reaktion ist zuerst bei der Auslage der dem *D. R. P.* 60855 zugrunde liegenden Anmeldung bekanntgeworden, jedoch wurde er auch völlig unabhängig von C. GRAEBE (*B.* **23**, 3739 [1891]) einwandfrei festgestellt (vgl. auch die ausführlichen Angaben von SCHMIDT und GATTERMANN, *Journ. prakt. Chem.* **43**, 237, 249 [1891] und **44**, 103 [1891]).

Durch Einführung von weiteren Hydroxylgruppen in das Alizarinbordeaux, z. B. durch Oxydation mit Braunstein in *konz.* Schwefelsäure oder durch Erhitzen mit *konz.* Schwefelsäure auf höhere Temperatur oder auch durch lang andauernde Einwirkung von hochprozentigem Oleum bei gewöhnlicher Temperatur, wurden weitere wichtige Produkte gewonnen (R. E. SCHMIDT). Man erhält so das Pentaoxyanthrachinon (1, 2, 4, 5, 8) und die beiden Hexaoxyanthrachinone (1, 2, 4, 5, 7, 8) und (1, 2, 4, 5, 6, 8). Derartige Farbstoffe kommen unter der Bezeichnung Alizarincyanin R (1890), R extra und RR in den Handel. Bei der Oxydation mit Braunstein beobachtet man das Auftreten von eigentümlichen Zwischenprodukten, welche neben den Ketongruppen des Anthrachinons noch eine wahre Chinongruppe enthalten und als Anthradichinone bezeichnet wurden. Sie reagieren leicht mit Ammoniak, lassen sich auch in *konz.* Schwefelsäure mit Phenolcarbonsäuren zu sehr beständigen Kondensationsprodukten vereinigen. Durch Einwirkung von Ammoniak auf letztere sowie auf die Polyoxyanthrachinone selbst entstehen unter Substitution von OH durch NH_2 neue Farbstoffe, von denen eine Anzahl unter dem Namen Alizarincyanin RR, WRB, G, G extra, GG im Handel sind. Diese Alizarincyanine haben bei ihrem Erscheinen großes Interesse bei den Färbern erregt. Vor dem alten Alizarinblau haben sie den Vorzug größerer Billigkeit und übertreffen es auch in manchen färberischen Eigenschaften.

Die Methoden zur Darstellung dieser Polyoxyanthrachinone sind bald sehr vermehrt und auch verbessert worden. Es sei hier z. B. auf die Anwendung von Selen (R. E. SCHMIDT) und auch von Quecksilbersalzen als katalytisch wirkenden Substanzen bei der Hydroxylierung mittels *konz.* Schwefelsäure bei höherer Temperatur hingewiesen (*D. R. P.* 162 035), ferner auf die Bildung von Hexaoxyanthrachinon direkt aus Anthrachinon und Schwefelsäureanhydrid (*D. R. P.* 65182). Eine sehr interessante, hierhergehörige Reaktion ist die Darstellung von Chinizarin durch Erhitzen von Anthrachinon mit Natriumnitrit unter Zusatz von Borsäure in *konz.* Schwefelsäure, zweckmäßig bei Gegenwart geringer Mengen Quecksilber als Kontaktsubstanz (R. E. SCHMIDT und P. TUST, *D. R. P.* 161 954).

Von außerordentlicher Wichtigkeit in der Anthrachinonchemie ist die durch R. E. SCHMIDT erfolgte Einführung der Borsäure zu den mannigfaltigsten Zwecken. Bei der im allgemeinen erst bei höherer Temperatur erfolgenden Oxydation von Oxyanthrachinonen mit Arsensäure in *konz.* Schwefelsäure wurde beobachtet, daß die Oxyanthrachinone bereits in der Kälte eine am Farbenumschlag erkenntliche Veränderung zeigen, die, wie festgestellt wurde, auf die Bildung von in *konz.* Schwefelsäure beständigen, in Wasser wenig haltbaren Arsensäureestern zurückzuführen ist. Bei der Prüfung anderer mehrbasischer Säuren in dieser Hinsicht ergab sich, daß die Borsäure in ganz besonderem Maße zur Bildung derartiger Ester befähigt ist. Diese Borsäureester verhalten sich in vieler Beziehung anders als die Oxyanthrachinone selbst. Behandelt man z. B. Alizarin in *konz.* Schwefelsäure bei Gegenwart von Borsäure mit Salpetersäure, so erhält man glatt β-Nitroalizarin, während der Arsensäureester α-Nitroalizarin, Alizarin allein aber, ohne einen derartigen Zusatz, hauptsächlich 3-Nitropurpurin liefert. Die Borsäure wirkt mildernd, unter Umständen ganz hindernd auf gewisse Hydroxylierungsvorgänge; so z. B. kann man durch Zusatz von Borsäure die Hydroxylierung des Alizarins durch hochprozentiges Oleum so leiten, daß nicht Alizarinbordeaux, sondern das 1,2,5-Trioxyanthrachinon in sehr glatter Weise entsteht (L. WOLMAN), welches von *Bayer* als Brillant-Alizarinbordeaux R in den Handel gebracht wird. Einen hervorragend schützenden Einfluß übt die Borsäure (infolge der Bildung der sehr beständigen Borsäureester) bei allen denjenigen Reaktionen aus, in welchen Anthrachinonderivate mit *konz.* Schwefelsäure bei höherer Temperatur behandelt werden. Auch in gewissen indifferenten Lösungsmitteln (z. B. Anilin, Nitrobenzol) vermag die Borsäure mit Oxyanthrachinonen Ester zu bilden, welche sich mit aromatischen Aminen leicht

umsetzen, worauf weiter unten zurückgekommen werden wird. Einen unschätzbaren Wert hat die Borsäure ferner als diagnostisches Reagens, indem die Farbe der Lösungen der meisten Oxyanthrachinone und deren Derivate in *konz.* Schwefelsäure durch Borsäurezusatz infolge von Esterbildung charakteristisch verändert wird. So z. B. lösen sich viele Aminooxyanthrachinone in *konz.* Schwefelsäure mit gelber Farbe, welche auf Zusatz von Borsäure in Rot bis intensiv Blau umschlägt und welche Lösungen dann ganz charakteristische und scharfe Absorptionsspektren zeigen. So hat die Anwendung der Borsäure in ganz außerordentlichem Maße zur Weiterentwicklung des Anthrachinongebietes in wissenschaftlicher und technischer Richtung beigetragen.

Kurze Zeit, nachdem die Alizarincyanine auf dem Markte waren, brachte die *BASF* (R. BOHN) ähnliche, zum Teil identische Farbstoffe unter dem Namen Anthracenblau auf den Markt. Diese werden dargestellt, indem man nach dem *D. R. P.* 67102 (*BASF*) und *Zus. P.* Dinitroanthrachinone (hauptsächlich 1,5 und 1,8) mit rauchender Schwefelsäure in der Wärme behandelt und die dadurch erhaltenen wasserlöslichen Produkte mit *konz.* Schwefelsäure erhitzt, wobei durch Abspalten von Sulfogruppen wasserunlösliche Farbstoffe entstehen. Das hierhergehörige Anthracenblau WR besteht im wesentlichen aus 1,2,4,5,6,8-Hexaoxyanthrachinon. Ganz bedeutend bessere Resultate erzielt man, wenn die Herstellung der wasserlöslichen Farbstoffe unter Zusatz von Reduktionsmitteln, wie z. B. Schwefel, vorgenommen wird, eine Reaktion, die unabhängig voneinander R. BOHN und R. E. SCHMIDT aufgefunden haben. Wenn man diese Reaktion noch bei Gegenwart von Borsäure ausführt, also auf Dinitroanthrachinone Oleum, Schwefel und Borsäure einwirken läßt, erhält man dann sehr grünstichige Produkte, zu denen das Anthracenblau WGG extra (*BASF*) und das Brillant-Alizarincyanin 3 G (*Bayer*) gehören. Der Mechanismus der Bildung dieser „Nitroanthrachinonfarbstoffe" ist von R. E. SCHMIDT aufgeklärt und experimentell festgestellt worden (SCHMIDT und GATTERMANN, *B.* 29, 2934 [1897], *D. R. P.* 81694, 105567). Durch Einwirkung von Oleum und Schwefel auf Dinitroanthrachinon entstehen zunächst Dihydroxylaminverbindungen, welche aber im Augenblick ihres Entstehens zu Diamino-dioxyanthrachinonen umgelagert werden. Letztere werden dann, je nach den Arbeitsbedingungen, durch die rauchende Schwefelsäure noch weiter hydroxyliert oder auch einfach sulfuriert. Bei den p-Dinitrochrysazindisulfosäuren ist es übrigens gelungen, die durch Einwirkung von Schwefel und Oleum entstehende Hydroxylaminverbindung zu isolieren.

Einen anderen Weg zur Herstellung von blaufärbenden Polyoxyanthrachinonsulfosäuren haben die *M. L. B.* (H. LAUBMANN) eingeschlagen, indem sie Anthrachryson (1,3,5,7-Tetraoxyanthrachinon) sulfurierten, nitrierten, reduzierten und die Aminogruppen durch Kochen mit verdünnten Säuren durch Hydroxyl ersetzten. Man erhält so die 1,2,4,5,6,8-Hexaoxyanthrachinon-3,7-disulfosäure, welche unter dem Namen Säurealizarinblau BB in den Handel gekommen ist.

Im Verlauf der Untersuchungen über die Nitroanthrachinonfarbstoffe hatte R. E. SCHMIDT aus dem Brillant-Alizarincyanin, welches ein kompliziertes Gemisch vieler Isomeren darstellt, einen Bestandteil herauskrystallisiert, welcher ungebeizte Wolle in saurem Bade in außerordentlich reinen blauen Tönen anfärbte. Als nun der Mechanismus der Bildung der Nitroanthrachinonfarbstoffe aufgeklärt war, wurde eines der Umlagerungsprodukte des 1,5-Dihydroxylaminanthrachinons, das p-Diaminoanthrarufin, einer gelinden Sulfurierung mit Oleum und Borsäure unterworfen. Dabei wurde ein mit dem obenerwähnten klaren Produkt identischer Farbstoff, eine Monosulfosäure des p-Diaminoanthrarufins, erhalten. Bei der großen Wichtigkeit, die solche klare, sauer färbende, blaue, echte und nebenbei gut egalisierende Farbstoffe für die Wollfärberei haben könnten, wurde nach einem billigeren und rationelleren Verfahren zu ihrer Herstellung gesucht und von R. E. SCHMIDT gefunden, daß man durch aufeinanderfolgendes Disulfurieren, Dinitrieren und Reduzieren

von Anthrarufin leicht und glatt zur p-Diaminoanthrarufindisulfosäure gelangt, einem außerordentlich klaren, leicht egalisierenden blauen Wollfarbstoff von einer Lichtechtheit, welche die bis dahin bekannten blauen Egalisierungsfarbstoffe gewaltig übertraf (*D. R. P.* 96364). Das Produkt wurde alsbald im großen fabriziert und unter dem Namen Alizarinsaphirol B von *Bayer* in den Handel gebracht. Ihm folgte später auch die Monosulfosäure unter der Bezeichnung Alizarinsaphirol SE. Diese Farbstoffe haben sich, dank ihren vorzüglichen Färbe- und Echtheitseigenschaften, rasch eine hervorragende Stellung in der Färberei verschafft. Eine Reihe von Jahren später haben *M. L. B.* einen ähnlichen Farbstoff als Alizarindirektblau EB auf den Markt gebracht.

In das Jahr 1894, also vor die Auffindung des Alizarinsaphirols, fällt die Einführung einer außerordentlich wichtigen Gruppe von Anthrachinonfarbstoffen, der Arylamino- (Arylido-) Anthrachinone durch R. E. SCHMIDT. Auch diese Gruppe verdankt ihre Erschließung der Borsäure, indem, wie oben erwähnt, beobachtet wurde, daß Oxyanthrachinone in gewissen organischen Lösungsmitteln mit der Borsäure Ester zu bilden vermögen. Es wurde in Verfolg dieser Beobachtung der Gedanke gefaßt, die Aufgabe, Hydroxylgruppen in Anthrachinonderivaten durch den Rest aromatischer Amine zu ersetzen, dadurch zu lösen, daß man Oxyanthrachinone mit dem betreffenden Amin (Anilin, Toluidin u. s. w.) einfach unter Zusatz von Borsäure erhitzte. Der Erfolg dieser Reaktion ist in den grundlegenden *D. R. P.* 86150 und 84509 (*Bayer*) und seinen Zusätzen niedergelegt. Zu dieser Farbstoffklasse gehört Alizarinblauschwarz B (*Bayer*), die Sulfosäure eines Kondensationsproduktes von Anilin und Purpurin (1,2,4-Trioxyanthrachinon), ein durch vorzügliche Echtheits- und Färbeeigenschaften ausgezeichnetes Produkt, welches, als Chromlack auf Wolle gefärbt, viel verwendet wird. Besonderes Interesse bietet das sulfurierte 1,4-Di-p-toluidoanthrachinon, das Alizarincyaningrün des Handels, ein Grün, welches das alte Cörulein nicht nur an Lebhaftigkeit, sondern auch an Lichtechtheit bedeutend übertrifft. Ein aus Alizarinbordeaux hergestelltes Dioxyderivat des Alizarincyaningrüns ist das von K. THUN zuerst dargestellte Alizarinviridin (*Bayer*), welches speziell im Kattundruck mit Chrombeize verwendet wird. Alizarinirisol (*Bayer*), eine Sulfosäure des 1-Oxy-4-p-toluidoanthrachinons, gehört ebenfalls in diese Gruppe.

In diesem Zusammenhange ist die von R. E. SCHMIDT und O. DIMROTH gemachte Beobachtung zu erwähnen, daß die Reduktionsprodukte (Leukoderivate) des Chinizarins (Chinizarinhydrür) und anderer Oxyanthrachinone, welche Hydroxyl in Chinizarinstellung enthalten, sich ganz erheblich leichter und glatter mit Aminen kondensieren lassen als die Oxyanthrachinone selbst. Hierbei entstehen zunächst ebenfalls Leukoverbindungen der Kondensationsprodukte (Leukochinizaringrün), welche leicht zu dem Farbstoff oxydiert werden können. Unter Benutzung dieser Reaktion haben nachher *M. L. B.* Leukochinizarin mit den Sulfosäuren aromatischer Amine kondensiert und so dargestellte Produkte als Alizarindirektgrün und Alizarindirektviolett in den Handel gebracht.

Später war auch die *BASF* auf diesem Gebiete tätig. Sie erkannte zuerst, daß die starkgefärbten Produkte, welche RÖMER (*B.* **16**, 365 [1883]) durch Erhitzen von Dinitroanthrachinon mit Anilin erhielt, einfach durch Ersatz der Nitrogruppen durch den Anilinrest entstehen und also Diarylaminoanthrachinone sind. Durch Halogenisieren dieser Produkte sowie durch Halogenisierung der Aminoanthrachinone selbst wurden Halogenderivate erhalten, bei denen sich das Halogen durch Erhitzen mit aromatischen Aminen ebenfalls durch Arylaminoreste ersetzen ließ. Eine große Anzahl von Patenten zeigt, wie emsig dieses Gebiet bearbeitet wurde. Hierhergehörige Produkte sind die von BALLY hergestellten Farbstoffe Anthrachinongrün und Anthrachinonblau (*BASF*), das von O. UNGER dargestellte Alizarinreinblau B (*Bayer*), die Sulfosäure des 1-Amino-2-brom-4-toluidoanthrachinons, das von ISLER dargestellte Cyananthrol (*BASF*), eine Sulfosäure des 1-Amino-2-methyl-4-toluidino-

anthrachinons, sowie das Alizarinsaphirol A, die 1-Amino-4-anilino-anthrachinon-2-sulfosäure.

Noch erheblich vermehrt wurde die Möglichkeit der Darstellung ähnlicher Produkte, als R. E. SCHMIDT (im Verein mit seinen Mitarbeitern) durch Umsetzung von negativ substituierten Anthrachinonen mit primären und sekundären aliphatischen Aminen eine große Zahl von Alkylaminoanthrachinonen darstellte. So war man in der Lage Farbstoffe herzustellen, welche neben Arylaminogruppen auch Alkylaminogruppen enthalten. Hierher gehören das Alizarinastrol (*Bayer*), die Sulfosäure des 1-Methylamino-4-p-toluidinoanthrachinons sowie das von W. BERCHELMANN entdeckte Alizarinuranol R und BB, welch letzteres eine blaue Nuance besitzt, welche den lebhaftesten Triphenylmethanfarbstoffen gleichkommt.

Beim Studium des Alizarincyaningrüns hat R. E. SCHMIDT die acridinartigen Verbindungen des *D. R. P.* 126444 dargestellt, in denen zum ersten Male eine sog. Orthokondensation durch Ringschluß mittels der *CO*-Gruppe des Anthrachinonkernes bewerkstelligt wurde. Ähnliche Ringschließungen sind später in großer Zahl ausgeführt worden und haben zu technisch wichtigen Körpern geführt, wie es z. B. die Anthrapyridone von THOMASCHEWSKY, die Pyrazolanthrone von R. E. SCHMIDT und die Benzanthrone von O. BALLY sind.

So entstehen durch innere Kondensation von Acetylorthoaminoanthrachinonen die Anthrapyridone (*D. R. P.* 192201). Sulfosäuren der p-Arylamino-N-methylanthrapyridone (*D. R. P.* 201904) befinden sich unter dem Namen Alizarinrubinol (*Bayer*) im Handel, sehr klare, rote, leicht egalisierende Wollfarbstoffe von außerordentlicher Lichtechtheit.

An der Jahrhundertwende hatte die Entwicklung der Anthrachinonfarbstoffe, wie sie bisher geschildert wurde, bereits eine reiche Ernte an schönen Handelsfarbstoffen von mannigfachen Nuancen und vorzüglichen Echtheitseigenschaften geliefert. Trotzdem war es selbst für die in dem Gebiet heimischen Spezialisten eine große Überraschung, als R. BOHN im Jahre 1901 (in der *BASF*) durch Schmelzen von β-Aminoanthrachinon mit Ätzkali das Indanthren (*D. R. P.* 129845, s. auch R. BOHN, *B.* **43**, 999 [1910] und P. JULIUS und M. A. KUNZ, Nachruf auf R. BOHN, *B.* **56**, 25 [1923]) fand. Dieser weltbekannt gewordene, wunderbar echte blaue Baumwollküpenfarbstoff übertraf sogar den altehrwürdigen Indigo in bezug auf Nuance und Echtheit bei weitem.

Mit dieser Entdeckung wurde die alte vom Indigo her bekannte Küpenfärbmethode praktisch auf das Anthrachinongebiet übertragen. Bekanntlich besteht diese Methode in der Überführung eines an sich in Wasser unlöslichen Produktes durch Reduktionsmittel — als solches wurde alsbald das Natriumhydrosulfit angewendet — in eine Leukoverbindung, die auf die Faser zieht und durch Luftoxydation auf der Faser zum Farbstoff entwickelt wird. Den Erfindern eröffneten sich nun ganz neue Perspektiven, so daß ein emsiges Forschen nach Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe begann. Tatsächlich sind im Verlaufe des ersten Viertels dieses Jahrhunderts zahlreiche wertvolle Erfindungen auf diesem Gebiete gemacht worden; die deutschen Teerfarbenfabriken brachten hier eine Überraschung nach der andern. Lange hat es gedauert, bis sich auch das Publikum von den vorzüglichen Echtheitseigenschaften, namentlich was Licht- und Waschechtheit der mit den neuen Küpenfarben erhaltenen Färbungen und Drucke anlangte, hat überzeugen lassen. Jetzt ist wohl die Bezeichnung „Indanthrenfarbstoffe“ ganz allgemein bekannt. Dieser Begriff muß hier näher erklärt werden; denn die vom ersten hervorragend echten Küpenfarbstoff, dem Indanthren, abgeleitete Bezeichnung ist auf eine ganze Reihe hervorragend echter Küpenfarbstoffe der deutschen Teerfarbenindustrie übertragen worden, welche sich nicht nur vom Indanthren oder auch nur vom Anthrachinon ableiten, sondern auch eine andere, z. B. indigoide Konstitution haben können. (Die indigoiden Farbstoffe unter ihnen lassen sich im allgemeinen dadurch erkennen, daß sie eine

schwachgelbe bis braune alkalische Küpe liefern, während die Küpen der vom Anthrachinon abzuleitenden Farbstoffe im allgemeinen bunt gefärbt sind.)

Die Zahl der in den letzten 25 Jahren entdeckten Küpenfarbstoffe der Anthrachinonreihe und die dazugehörige Patentliteratur über Darstellung der Farbstoffe, Ausgangsmaterialien und Zwischenprodukte ist so groß (s. z. B. *Friedländer*, 1900—1924, Bd. 6—14), daß hier nur die wichtigsten Handelsprodukte angeführt werden können. Außer unter der angeführten Bezeichnung „Indanthrenfarbstoffe" kommen deutsche Küpenfarben auch als Algol-, Helindon-, Anthra-, Grelanon-, Hydronfarbstoffe in den Handel. Auch auf diesem Zweige der künstlichen Teerfarbstoffe ging die deutsche chemische Industrie mit unbestrittenem großartigen Erfolge bahnbrechend voran. In den letzten Jahren erst haben verschiedene ausländische Firmen auch Küpenfarbstoffe auf den Markt gebracht. Es handelt sich jedoch meist um mehr oder weniger gelungene Nachahmungen der deutschen Küpenfarben, insbesondere der Indanthrenfarbstoffe. Eine Ausnahme bildet hier die *Ciba*, die in ihrem Cibanonfarbensortiment schon vor dem Weltkriege verschiedene wertvolle, nach originellen Verfahren hergestellte Anthrachinonküpenfarbstoffe im Handel hatte.

Nach dem Bekanntwerden der BOHNschen Synthese des Indanthrens (Indanthrenblau RS des Handels) und Aufklärung der Konstitution durch R. SCHOLL fand M. KUGEL (*Bayer*) im Jahre 1903 eine elegante Synthese dieses Farbstoffes, welche darin besteht, daß 1-Amino-2-bromanthrachinon unter Mitwirkung geringer Mengen Kupfer oder Kupferverbindungen als Katalysator unter Austritt von Bromwasserstoff mit sich selbst kondensiert wird, wobei sich der Hydroazinring schließt. Nach diesem Verfahren werden Derivate des Indanthrens hergestellt, wie Indanthrenblau 5 G und Indanthrengrün BB.

Durch Halogenieren des Indanthrens wird die Chlorechtheit verbessert und der Farbton ein wenig verschoben, so bei dem Indanthrenblau BCD, ferner bei Indanthrenblau GC, welches eine Zeitlang nach dem Verfahren KUGEL hergestellt wurde und als Algolblau C (*Bayer*) im Handel war. Unter den chlorierten Abkömmlingen des Indanthrens ist noch das für den Baumwolldruck besonders geeignete Indanthrenblau GCD zu erwähnen.

Andere Indanthrenderivate sind das Indanthrenblau 3 G und das Indanthrenblau RK.

Kurz nach der Entdeckung des Indanthrens fand BOHN (1901) auch das Flavanthren, im Handel als Indanthrengelb G (*D. R. P.* 133 686, 136 015, 138 119), das ebenfalls aus β-Aminoanthrachinon mit Kondensationsmitteln bei höherer Temperatur hergestellt wird und ein recht komplexes Ringsystem darstellt. Die Leukoverbindung (Küpe) ist tief blau und färbt die Faser auch zunächst in dieser Farbe an; an der Luft geht sie in ein leuchtendes Gelb über.

R. SCHOLL klärte — nach Vereinbarung mit dem Erfinder — die Konstitution des Flavanthrens auf, indem er es aus 2,2′-Diamino-1,1′-dianthrachinonyl herstellte. Im Rahmen dieser Arbeiten fand er dann das Pyranthron, einen dem Flavanthren ähnlich aufgebauten Farbstoff. Es entsteht aus 2,2′-Dimethyl-1,1′-dianthrachinonyl. Der Handelsname ist Indanthrengoldorange G. Halogenierte, wesentlich rotstichiger färbende Derivate des Pyranthrons sind Indanthrenorange RRT und Indanthrenorange 4 R.

Im Jahre 1905 entdeckte O. BALLY (*B.* 38, 194) das Benzanthron (s. o.), welches er aus Reduktionsprodukten des Anthrachinons und Glycerin aufbaute. Aus Benzanthron erhielt er in der Kalischmelze das Violanthren (Indanthrendunkelblau BO), aus Halogenbenzanthronen das Isoviolanthren (Indanthrenviolett R extra). Die Konstitution dieser Farbstoffe wurde von BALLY und SCHOLL aufgeklärt. Seitdem ist dieses neue Gebiet weitgehend ausgebaut worden.

In den Handel kamen von dieser Gruppe noch das Anthragrün B, ein Nitroderivat des Violanthrens, dessen Färbungen auf der Faser durch Oxydation in ein

schönes Schwarz übergehen (Indanthrenschwarz BB), ferner ein anderes stickstoffhaltiges Derivat, das Indanthrengrau 3B.

Weniger komplex in ihrer Zusammensetzung als die bisher genannten Küpenfarbstoffe sind die sog. „Anthrimide", die zuerst von O. UNGER (*Bayer*) im Jahre 1905 durch Kondensation von Aminoanthrachinonen mit Halogenanthrachinonen unter dem Einfluß von Kupfer als Kontaktsubstanz hergestellt wurden. In diesen sind zwei, drei und mehr Anthrachinonkerne vorhanden, die durch die Imidgruppe NH verbunden sind. Auch die *BASF* hat diese Reaktion ungefähr zu gleicher Zeit bearbeitet. Mehrere dieser Anthrimide sind als Küpenfarbstoffe im Handel, so z. B. das Indanthrenorange 6RTK, Indanthrenkorinth RK, Indanthrengrau GK und Anthrabordeaux R.

Bemerkenswert ist das von THOMASCHEWSKI entdeckte Algolrot B, welches durch Kondensation von 2-Aminoanthrachinon mit p-Brom-N-methylanthrapyridon entsteht und der erste in den Handel gebrachte rote Küpenfarbstoff der Anthrachinonreihe war.

Bei den bisher genannten Küpenfarbstoffen handelt es sich ausschließlich um Verbindungen, bei denen zwei oder mehr Anthrachinonkerne zu zum Teil recht komplizierten Gebilden kondensiert oder in irgend einer Weise verkettet sind. Man konnte daher den Schluß ziehen, daß küpenfärberische Eigenschaften im technischen Sinne von der Anhäufung zweier oder mehr Anthrachinonkerne zu einem *Mol.* abhängig sind, und in der Tat bewegte sich die erfinderische Tätigkeit, wie die Patentliteratur zeigt, anfangs ausschließlich in dieser Richtung. Auch das von ISLER gefundene Anthraflavon (Anthragelb G, ein Diphthaloylstilben, s. HEPP, *B.* **46**, 709 und ULLMANN und KLINGENBERG, *B.* **46**, 712) sowie das von P. FISCHER entdeckte Algolgelb 3G (*Bayer*), das Kondensationsprodukt von 2 *Mol.* α-Aminoanthrachinon mit 1 *Mol.* Bernsteinsäure, erfüllt diese Voraussetzung. Hierher gehören auch Harnstoffderivate der Anthrachinonreihe, wie das Helindongelb 3GN und das Helindonbraun 3GN der *M. L. B.*

Es war daher im höchsten Grade überraschend, als von *Bayer* 1908 gefunden wurde, daß die einfachen Acidylverbindungen der Aminoanthrachinone und ihrer Derivate ausgesprochene küpenfärberische Eigenschaften haben. Viele von ihnen unterscheiden sich von den älteren Farbstoffen dadurch, daß sie aus kalter Küpe gefärbt werden müssen. Sie besitzen zum Teil hervorragende Echtheitseigenschaften, wie z. B. das Indanthrengelb GK, ferner das Indanthrenrot 5 GK und die Indanthrenbrillantviolettmarken RK und BBK.

Eine eigenartige Gruppe von Anthrachinonküpenfarbstoffen bilden die von der *Ciba* erfundenen und in den Handel gebrachten Cibanonfarbstoffe, welche durch Einwirkung von Cyanurhalogeniden auf die Aminoanthrachinone und deren Derivate entstehen, wobei Farbstoffe der verschiedensten Nuancen sich bilden.

Aus den Anthrimiden erhielt *M. L. B.* und später auch *Bayer* eine Reihe neuer wertvoller Indanthrenfarbstoffe, z. B. Indanthrengelb RK, Indanthrengelb 3 RT, Indanthrenoliv R (W. MIEG).

Eine neue Gruppe von Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe fanden etwa gleichzeitig F. ULLMANN sowie O. BALLY (*BASF*). Sie enthalten Acridonkomplexe und zeichnen sich durch hervorragende Lichtechtheit aus. Von dieser Klasse sind unter anderem im Handel: Indanthrenorange 3 R, Indanthrenrosa B, Indanthrenrotbraun R, Indanthrenrot RK, Indanthrenrotviolett RRK, Indanthrenviolett BN.

Ein eigenartiger schwefelhaltiger Küpenfarbstoff der Benzanthronreihe ist das im Jahre 1911 von der *Ciba* hergestellte Cibanonblau 3G, das etwa zu gleicher Zeit von der *BASF* als Indanthrenblaugrün B in den Handel gebracht wurde.

Andere schwefelhaltige Küpenfarbstoffe, die sich vom Anthrachinon bzw. Anthracen ableiten und zum Teil erst neuerdings auf den Markt kamen, sind Anthraolive G (*BASF*), Hydronolive B und G (*Cassella*), ferner das durch gute Beuchechtheit

ausgezeichnete Indanthrengelb GF (*Cassella*) und das Anthragelb GC, ein Farbstoff von besonders reinem, grünstichiggelbem Farbton. Hierher gehören eine Reihe gelber, brauner, oranger, blauer, oliver und schwarzer Cibanonfarbstoffe (*Ciba*).

Es gelang ferner der *Ciba* (*D. R. P.* 425 352, 427 905 und 431 674, B. MAYER, W. MOSER, I. WÜRGLER), die schon längst gesuchten Indigo- und Thioindigofarbstoffe der Anthracen- und Anthrachinonreihe herzustellen. Ein Vertreter dieser Reihe ist das Cibanongrün GC.

Im Laufe der letzten Jahre ist es der deutschen Teerfarbenindustrie gelungen, eine Anzahl von Indanthrenfarbstoffen herauszubringen, die den Triphenylmethanfarbstoffen an Leuchtkraft nahezu ebenbürtig sind. Hier sind in erster Linie die Indanthrenbrillantgrün-Marken zu nennen, leuchtend grüne Farbstoffe, die sich von dem dunkelblau färbenden Violanthren ableiten. Ihr erster Vertreter wurde von der SCOTTISH DYES LTD. in Schottland unter der Bezeichnung Caledon Jade Green hergestellt. Bald darauf brachte die *I. G.* ein nach einem neuen Verfahren gewonnenes, reineres Produkt als Indanthrenbrillantgrün B sowie die beiden gelberen Marken Indanthrenbrillantgrün GG und 4 G auf den Markt.

Die älteren Indanthrenbrillantviolett RK und BBK wurden ergänzt durch die Marken 4 R und 3 B, Halogenderivate des Isoviolanthrens von besonderer Reinheit und Brillanz. Hierher gehören auch das Indanthrengoldgelb GK, das Indanthrenbrillantorange RK, das Indanthrenbrillantblau R und das Indanthrenbrillantblau 3 G.

An dieser Stelle seien auch einige Grelanonfarbstoffe (*Griesheim*), u. zw. das Grelanonrot BB und das Grelanonrot BD angeführt.

Zu erwähnen wäre noch, daß gewisse Küpenfarbstoffe der Anthrachinonreihe nicht nur zum Färben von Textilfasern, sondern auch als Pigmentfarben ausgedehnte Verwendung finden, wozu nicht nur ihre Lichtechtheit, sondern auch ihre Widerstandsfähigkeit gegen verschiedene chemische Agenzien sie besonders geeignet machen. So spielt z. B. Indanthrenblau eine große Rolle als säureechter Ultramarinersatz zum Bläuen bzw. „Weißfärben" von Zucker, Papier u. a.

In neuester Zeit gewinnt die Kunstseide immer größere Bedeutung. Im allgemeinen lassen sich die Kunstseiden ähnlich wie Baumwolle mit Küpenfarbstoffen färben. Eine Sonderstellung nimmt die Acetatseide, das jüngste Produkt der Kunstseidenindustrie, ein. Sie kann nämlich praktisch nicht aus der Küpe gefärbt werden. Dagegen hat sich herausgestellt, daß sie sich durch zum Teil ganz einfach gebaute Körper, die nicht einmal wasserlöslich zu sein brauchen, unter anderem auch durch verschiedene einfache Anthrachinonabkömmlinge unter Anwendung geeigneter Methoden färben läßt (s. Färberei). Eine Reihe dieser Produkte wurde von deutschen und ausländischen Farbwerken in der letzten Zeit für diesen Zweck in den Handel gebracht.

Über die Zwischenprodukte zur Herstellung der Anthrachinonfarbstoffe s. auch Anthrachinon, Bd. **I**, 486.

Literatur: In erster Linie sei auf FRIEDLÄNDER, dessen Einleitung zu den Kapiteln Anthracenfarbstoffe vorzüglich sind, hingewiesen. Ferner sind schätzenswerte Angaben zu finden in: G. SCHULTZ, Chemie des Steinkohlenteers. — H. CARO, Über die Entwicklung der Teerfarbenindustrie, *B.* **25**, 955 [1891]. — R. BOHN, Über die Fortschritte auf dem Gebiete der Küpenfarbstoffe, *B.* **43**, 987 [1910]. — E. GRANDMOUGIN, Tabellarische Übersicht der wichtigsten Küpenfarbstoffe. — E. DE BARRY-BARNETT, Anthracene and Anthraquinone, London 1921. — Colour Index [1924].

Robert E. Schmidt.

Anthrachinonfarbstoffe, saure (*I. G.*), sind licht- und walkecht und dienen zum Färben von Wolle und Seide.

Anthrachinonblau SR, dargestellt nach *D. R. P.* 121 684 [1898] (*Friedländer* **6**, 395) durch Kondensation von Tetrabrom-1,5-diaminoanthrachinon mit Anilin nach *D. R. P.* 121 528 und Sulfurierung. Blauschwarzes Pulver, in Wasser und Alkohol löslich, färbt ein Blaugrün, das durch Nachchromen unter geringer Änderung im Tone noch walkechter wird.

NH_2 $NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$
Br CO Br CO
$HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot NH$ NH_2

Anthrachinonblaugrün BX und ***Anthrachinongrün*** GXNO [1908]; durch Chromen wird der Ton nur wenig beeinflußt, die Walkechtheit noch verbessert.

Anthrachinonviolett, Pulver, dargestellt nach *D. R. P.* 108 274 [1898] (*Friedländer* 5, 311), nach *D. R. P.* 106 227 wird 1,5-Dinitroanthrachinon oder besser 1,5-Dichloranthrachinon nach *D. R. P.* 205 195 mit p-Toluidin behandelt und sulfuriert. Dunkelviolettes Pulver, in Wasser und Alkohol löslich, färbt rotviolett; die gute Walkechtheit wird durch Nachchromung ohne wesentliche Änderung des Tones noch verbessert. Es egalisiert mäßig. *Ristenpart.*

Anthracin (*Geigy*) ist ein Beizenfarbstoff aus Quercitron. *Ristenpart.*

Anthracyanin S, SR, BGG (*Durand*), 1906 von H. LORÉTAN erfunden, entstehen durch Einwirkung von aromatischen Diaminen auf Gallocyanin nach *D. R. P.* 189 940/1 und geben auf Baumwolle, mit essigsaurem Chrom gedruckt, lebhafte Blau, besonders für Möbelartikel angewendet. *Ristenpart.*

Anthracyanine (*I. G.*) sind saure Wollfarbstoffe, die wegen ihrer vorzüglichen Lichtechtheit und ihres guten Egalisiervermögens auf Damenstoffe und Teppichgarne gefärbt werden. Weiße Baumwolleffekte lassen sie vollständig rein und ebenso Seideneffekte, wenn statt mit Schwefelsäure, nur mit Essigsäure gefärbt wird. Hierher gehören:

Anthracyanin FL, 3 FL [1904], 3 GL [1909], RL [1910]; -braun GL, RL [1910]; -grau GL [1911]; -grün BL, 3 GL [1910]; violett 3 B [1911]. *Ristenpart.*

Anthrafarbstoffe (*I. G.*) sind Anthrachinonküpenfarbstoffe; sie stehen den Indanthrenfarbstoffen nahe, erreichen aber nicht ihre Licht- oder Waschechtheit. Hierhin gehören:

Anthrabordeaux B, (früher Indanthrenbordeaux B), Di-2-anthrachinonyl-1,5-diaminoanthrachinon, 1906 von ISLER erfunden, entsteht durch Kondensation von 1,5-Diaminoanthrachinon mit 2 *Mol.-Gew.* 2-Chloranthrachinon (*D. R. P.* 184 905). Der Farbstoff gibt auf Baumwolle ein stumpfes Rot. Er ist für die Apparatefärberei nicht geeignet.

Die Marke R (früher Indanthrenbordeaux B extra) ist 5,5-Dichlor-di-1 1′-anthrachinonyl-2,7-diaminoanthrachinon (aus 2,7-Dichloranthrachinon und 2 *Mol.-Gew.* 1,5-Aminochloranthrachinon nach *D. R. P.* 206 717). Es kann in der Apparatefärberei gebraucht werden und erfordert in diesem Fall eine Nachbehandlung mit Natriumsuperoxyd.

Anthrabraun B (früher Indanthrenbraun B), 1906 von M. H. ISLER erfunden, entsteht aus 2-Aminoanthrachinon, wenn man es in 90%iger Schwefelsäure mit $^1/_2$ Tl. Kupferpulver bei 90° verrührt. Graue Paste oder Pulver; färbt aus stumpfvioletter Hydrosulfitküpe ein grünstichiges Braun (*D. R. P.* 190 656).

Anthrabrillantgrün 5 G [1923], sehr echt mit Ausnahme der Lichtechtheit; auch für die Apparatefärberei geeignet.

Anthradruckschwarz BG, Teig.

Anthragelb GC (früher Anthraflavon G) dargestellt nach *D. R. P.* 179 893, 199 756 (*Friedländer* 8, 357 und 9, 793). 2 *Mol.* β-Methylanthrachinon werden mit Bleioxyd (*E. P.* 10677 [1905]) kondensiert oder ω-Dibrommethylanthrachinon mit Kupferpulver oder Natriumjodid (E. HEPP,

R. UHLENHUTH und FR. RÖMER, *B.* **46**, 709 [1913]), oder mit Diäthylanilin (F. ULLMANN und K. KLINGENBERG, *B.* **46**, 712 [1913]) erhitzt. Grüngelber Teig, in Wasser unlöslich, färbt aus braunroter Hydrosulfitküpe auf Baumwolle ein grünstichiges Gelb von vorzüglicher Wasch- und Chlor-, aber sehr geringer Lichtechtheit, doch gibt es zusammen mit Indanthrenblau ein echtes Grün.

Anthragrau B, BL (früher Indanthrengrau B), 1904 von R. BOHN erfunden, entsteht nach *D. R. P.* 157 685 aus Diaminoanthrachinonen durch Kalischmelze. Blauschwarze Paste, färbt aus olivgrüner Küpe ein Blaugrau.

Anthragrün B (früher Indanthrengrün B) ist nitriertes Violanthron (*D. R. P.* 185 222). Blauschwarze Paste oder dunkles Pulver, in Xylol rotviolett mit brauner Fluorescenz löslich. Die Küpe ist violett mit roter Fluorescenz. Beim Chloren schlägt die Färbung je nach ihrer Tiefe in Grau oder Schwarz um.

Anthraolive G (früher Indanthrenolive G, Pulver), 1906 von M. H. ISLER erfunden, entsteht nach *D. R. P.* 186 990, indem Anthracen mit 3 Tl. Schwefel bis zum vollständigen Entweichen von Schwefelwasserstoff auf 250° erhitzt wird. Schwarzes, in den gebräuchlichen Mitteln unlösliches Pulver. Die Hydrosulfitküpe ist blaugrau.

Anthrarot B (früher Küpenrot B) ist ausnahmsweise ein indigoider Küpenfarbstoff, nämlich der 1905 von FRIEDLÄNDER erfundene Bis-thionaphthenindigo (Thioindigo). Er wird abweichend von dem unter Thioindigo beschriebenen Verfahren nach *D. R. P.* 205 324 (*BASF*) erhalten, indem Thiosalicylsäure mit Acetylendichlorid zu Acetylen-bis-thiosalicylsäure und diese mit sauren Mitteln, z. B. Chlorsulfonsäure, unter Austritt von Wasser zu Thioindigo kondensiert wird (*Ztschr. angew. Chem.* **1908**, 2059). Über seine Eigenschaften s. Thioindigo.

Anthrarot RT, 1907 von F. KAČER erfunden, ist Di-1-anthrachinonyl-2,7-diaminoanthrachinon, nach *D. R. P.* 197 554 aus 2,7-Dichloranthrachinon und 2 *Mol.* 1-Aminoanthrachinon dargestellt. Braunrote Paste oder schwarzbraunes Pulver, in Xylol schwer löslich. Die Hydrosulfitküpe ist rotbraun.

Anthrascharlach B, G (früher Indanthrenscharlach G), von H. ISLER nach *D. R. P.* 218 162 durch Bromieren von Indanthrengoldorange G (s. d.) erhalten. Die Marke GG Teig oder Pulver ist gleich Cibascharlach G.

Anthraviolett B, BB (früher Indanthrenviolett B, extra), ist Dibromisoviolanthron, 1909 von H. WOLFF nach *D. R. P.* 217 570 erhalten. Die Küpe ist dunkelviolett. *Ristenpart.*

Anthranilsäure, s. Benzoesäure.

Anthrapurpurin ist 1,2,7-Trioxyanthrachinon, s. Anthrachinon.

Anthrarobin, Dioxyanthranol, Leukoalizarin, durch Reduktion von Alizarin mittels Zinkstaubs erhalten. Gelblichweißes Pulver, in Wasser unlöslich, in heißem Alkohol und wässerigen Alkalien leicht löslich. Die braungelben alkalischen Lösungen färben sich an der Luft durch Sauerstoffaufnahme unter Rückbildung von Alizarin violett. In 3–20%iger Lösung bei Hautkrankheiten. *Dohrn.*

$C_6H_4\langle C(OH), CH \rangle C_6H_2(OH)_2$

Anthrasol (*Knoll*), hergestellt nach *D. R. P.* 166 975 durch Behandeln von gereinigtem Steinkohlenteer-Schweröl (*Kp* 300°) mit Schwefelsäure und Oxydationsmitteln und darauffolgender Destillation in versilberten Apparaten. Mildes Teerpräparat, auch als Salbe, Streupulver (10%ig) und Haarwasser (2,4%ig). *Dohrn.*

Anthrazit ist ein fester Brennstoff, der in dem natürlichen Umwandlungsprozeß der Pflanzensubstanz in fossile Brennstoffe das letzte Glied darstellt. Gleichwohl ist er kein reiner Kohlenstoff, sondern enthält neben Aschebestandteilen stets noch Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, sei es nun, daß die Dauer dieses Umwandlungsvorganges noch nicht ausreichend gewesen ist oder aber sein Chemismus die Bildung reinen Kohlenstoffs nicht gestattet. Nachstehend die Zusammensetzung einiger typischer Anthrazite:

	% *C*	% *H*	% *O*	% *N*	% *S*	% Asche	% H_2O
Piesberg	75,41	1,51	1,82	0,42	4,14	16,70	–
Wales:							
Ponticats	91,16	3,11	2,74	0,91	0,86	1,12	–
Timber Flöz	93,00	3,08	1,67	0,54	0,68	1,03	–
Jones & Co.	91,44	3,46	2,58	0,21	0,79	1,52	–
Böhmen:	88,90	2,91	2,10 (O + N)		1,49	2,80	1,80
Belgien:	88,41	3,20	2,71 (O + N)		0,70	3,75	1,23

Mit der Steinkohle (s. d.) sind die Anthrazite durch allmähliche Übergänge in den Eigenschaften und der Zusammensetzung verbunden. Infolge ihres geringen Wasserstoffgehaltes liefern sie nur sehr wenig flüchtige Bestandteile und verbrennen, ohne in hoher Temperatur zu erweichen, mit kurzer, wenig leuchtender Flamme. Sie gehören stets in die Gruppe der Sandkohlen und sind tief schwarz mit etwas metallischem Glanze. Sie haben namentlich für Feuerungen, in denen eine rauchlose Verbrennung erzielt werden soll (z. B. Füllöfen in Haushaltungen), Bedeutung; ferner ist Anthrazit geeignet als Ziegelkohle, Reduktionsmittel in der Zink- und Sodaindustrie, zur Erzeugung von Generatorgas und Wassergas. *F. Spitzer.*

Anthrazitschwarz B, R (*I. G.* [1889]), saure Disazofarbstoffe aus 1-Naphthylamin-3,6-disulfosäure, α-Naphthylamin und Diphenyl-m-phenylendiamin nach *D. R. P.* 52616 und 61202 [1889] (*Friedländer* 2, 322 und 3, 543). Licht- und walkechte Schwarz für Wolle und Seide, mit Essigsäure anzufärben. Neuere Marken sind EG und KT. *Ristenpart.*

SO_3Na
$NH \cdot C_6H_5$ $N{=}N$
$C_6H_5 \cdot NH$
SO_3Na
N ═ N

Antibenzinpyrin, Richterol, ölsaures Magnesium, ist eine Magnesiaseife (M. M. Richter, *Chem. Ztrlbl.* **1902**, I, 786; **1904**, II, 1010), welche weder Schaumfähigkeit noch Waschkraft besitzt. Sie ist gegen schwache Säuren beständig und ein guter Leiter der Elektrizität. Deshalb dient sie in „chemischen" Wäschereien zur Verhinderung der Selbstentzündung des Benzins. Diese wird durch elektrische Funken verursacht, welche durch Reibung des Benzins mit den zu reinigenden Stoffen (besonders Wolle und Seide) erzeugt werden. Ein Zusatz von 1‰ Antibenzinpyrin zum Benzin verhindert dessen Entzündung mit Sicherheit.

Eine Lösung von 10 *kg* bester weißer Kernseife, die möglichst reich an Ölsäure ist, wird bei etwa 95° so lange mit Magnesiumchlorid- oder -sulfatlösung versetzt, als noch eine Ausscheidung erfolgt. Die halbflüssige Magnesiaseife wird abgeschöpft, unter siedendem Wasser umgeschmolzen und in einem Kupferkessel mit indirektem Dampf langsam auf 150° erhitzt. Man löst sie dann in 7 *kg* kaltem Petroleum (Kaiseröl) und verdünnt die Lösung mit 90 *l* Benzin.

„Antielektron" wird aus 1 Tl. gebrannter Magnesia und 10 Tl. Ölsäure unter Zusatz von Alkohol gewonnen. Man löst die Seife in 100 Tl. Benzin. Ein Zusatz von 1 *l* dieser Flüssigkeit zu 200 *l* Benzin soll zur Verhinderung der Selbstentzündung genügen. *G. Cohn.*

Antichlor ist für gewöhnlich die Bezeichnung für Natriumthiosulfat (s. d. unter Natriumverbindungen); jedoch kann man hierunter ganz allgemein jeden Stoff verstehen, der geeignet ist, das nach der Chlorbleiche in der Papiermasse oder

Baumwolle zurückgehaltene Chlor, bzw. die unterchlorigsauren Salze, unschädlich zu machen. Außer dem Natriumthiosulfat können namentlich Ammoniak und Natriumbisulfit als Antichlor benutzt werden.

Antifebrin ist Acetanilid, s. d.

Antiformin (W. KNORR, Charlottenburg), ist eine durch freies Natriumhydroxyd stabilisierte 5,6%ige Natriumhypochloritlösung von guter Haltbarkeit. Findet Verwendung zur Stuhl- und Sputumdesinfektion und in der bakteriologischen Technik, da es die meisten Bakterien mit Ausnahme von Milzbrandsporen und Tuberkelbacillen löst. *Dohrn.*

Antifriktions-Metall s. Lagermetalle.

Antigene s. Vaccine.

Antiklopfmittel s. Motortreibmittel.

Antileprol (*I. G.*). Das sog. Chaulmoograöl (Gynocardiaöl) wird nach *D.R.P.* 216092 erst verseift und die Fettsäuren alsdann in die Äthylester übergeführt. Das neutral reagierende, blaßgelbe, ölige Estergemisch findet innerliche und subcutane Anwendung gegen Aussatz. *Dohrn.*

Antimon, *Sb*, Atomgewicht 121,8, schließt sich in chemischer Beziehung einerseits dem Wismut an, andererseits dem Arsen und Phosphor. Es bildet also einen Übergang zwischen Metallen und Nichtmetallen, neigt indessen wesentlich nach der Seite der Metalle. Es bildet verschiedene Modifikationen: 1. Das gewöhnliche rhomboedrische; 2. das schwarze Antimon; 3. das gelbe Antimon; 4. das explosive Antimon. Außerdem gibt es noch andere Antimonarten, die als besondere Modifikationen angesehen werden können, ohne daß dies bisher einwandfrei bewiesen wurde. Von den genannten Modifikationen kommt indessen für die Technik nur das rhomboedrische oder gewöhnliche Antimon in Betracht. Es ist ein zinnweißes, lebhaft glänzendes Metall von krystallinischer, blättriger oder körniger Struktur. Es ist nicht sehr hart, spröde, leicht zu pulvern. Das Pulver ist von dunklerer Farbe, nimmt aber bei starkem Drucke den ursprünglichen Glanz wieder an. Das Aussehen des Bruches wechselt mit der Reinheit des Antimons und der Geschwindigkeit der Abkühlung; langsam erstarrtes und reines Antimon zeigt einen blättrigen Bruch, rasch erstarrtes einen körnigen. Das durch Elektrolyse der Lösungen von $SbCl_3$ erhaltene Antimon oder das aus Sulfantimonlösungen elektrolytisch erzeugte stellt je nach der Konzentration der betreffenden Lösungen, je nach der Stromdichte und je nach der Beschaffenheit der Kathodenoberfläche einen metallglänzenden, hell- bis dunkelgrauen Überzug, einen pulverförmigen Niederschlag oder glänzende Metallschuppen dar. Das *spez. Gew.* des Antimons ist 6,618, die spez. Wärme 0,0503, der kubische Ausdehnungskoeffizient 0,0033, der lineare 0,00001088. Der *Schmelzp.* des Antimons liegt bei 630,3°, der *Kp* bei 1325°, im Vakuum des Kathodenlichtes bei 735°. Das elektrische Leitungsvermögen ist 3,86 bei 0° ($\varkappa = 0{,}000256\, cm^{-1}\Omega^{-1}$), bezogen auf das des $Ag = 100$ bei 0°.

An der Luft verändert sich Antimon bei gewöhnlicher Temperatur nicht; wird es aber an der Luft über seinen *Schmelzp.* erhitzt, so entzündet es sich und verbrennt zu Oxyd, welches sich als weißer geruchloser Rauch verflüchtigt. Wirft man eine geschmolzene, rotglühende Antimonkugel auf eine glatte Papierfläche, so zerteilt sie sich in eine große Zahl kleiner Kugeln, die mit lebhaftem Funkensprühen verbrennen und eine Bräunung des Papiers auf den durchlaufenen Strecken hinterlassen.

Geschichtliches. Das wichtigste Antimonerz, das natürlich vorkommende Schwefelantimon, war schon in den ältesten Zeiten bekannt. Bereits im Alten Testament finden sich Stellen, die auf die Verwendung desselben als Schönheitsmittel deuten. DIOSCORIDES und PLINIUS kannten es unter dem Namen stimmi bzw. stibium (στίμμι, στίβι). Die Griechen bezeichneten das Schwefelantimon als „augenerweiternd (πλατυόφθαλμον)“ oder „Weibchen (γυναίκιον)“, weil es von den Frauen

begehrt war, um die Augenbrauen zu schwärzen und die Augen dadurch größer erscheinen zu lassen. Zur Herstellung der schwarzen Augenfarbe wurde das Erz bei gelinder Temperatur geröstet, bis es zu glühen anfing, wozu DIOSCORIDES bemerkt, daß es sich bei höherer Temperatur in Blei verwandle. Als Heilmittel wurde das Schwefelantimon im Altertum nur äußerlich verwendet. Den arabischen Chemikern des 8. bis 11. Jahrhunderts war der Grauspießglanz ebenfalls bekannt.

Das Wort Antimon kommt zuerst bei CONSTANTINUS AFRICANUS um 1100 vor, wird aber von ihm wie auch späterhin von anderen Schriftstellern bis gegen Ende des 18. Jahrhunderts, wo es ohne weiteren Zusatz genannt wird, zur Bezeichnung des Schwefelantimons gebraucht. BASILIUS VALENTINUS, ein Benediktinermönch, der in der zweiten Hälfte des 15. Jahrhunderts lebte, benutzt als erster für das natürliche Schwefelantimon den Namen Spießglas, später „Spießglanz". Er weiß, daß es neben Antimon auch Schwefel enthält, beschreibt in seinem „Triumphwagen des Antimons" (1460) die Herstellung vieler Präparate und auch die Darstellung von metallischem Antimon, das er für eine Abart des Bleis hält, und erwähnt die Verwendung desselben zu Glocken, Spiegeln, Druckschriften u. s. w., wobei er übrigens dieses Metall als eine längst bekannte Sache behandelt. BASILIUS beschreibt ferner das Verfahren, Gold mit Antimon zu reinigen, auch kennt er das Hartblei und die Eigenschaft des Antimons, Blei zu härten.

In Bechern aus Antimon ließ man Wein längere Zeit stehen, um ihn dann als Brechmittel zu verwenden. Da aber die Mönche Unfug mit dem Antimon trieben, so erließ FRANZ II. einen den Gebrauch desselben verbietenden Befehl gegen die Mönche (ἀντὶ μόναχον), daher angeblich der Name. Nach SCHELENZ (*Ztschr. angew. Chem.* 22, 1311 [1912]) hängt der Name Antimon nicht mit Mönch (Antimonk, Antimoine) zusammen, sondern ist arabischen Ursprungs. Die Griechen übernahmen das zum Augenlidfärben verwendete Präparat als Stimmi, die Römer machten daraus stibium, dieses wurde zum arabischen Ithrid oder Ismid, zu Aitmod und Athmond, welches latinisiert wurde zu Athimodium, Atmodium und schließlich Antimondium.

Während man früher glaubte, daß es zur Erzeugung eines sternförmigen Gefüges auf der Oberfläche des Antimons, welches noch heute vielfach als Zeichen der Reinheit des Metalls angesehen wird, eines Zuschlags von Eisen bedürfe, wurde durch BOYLE 1661 das Gegenteil erwiesen Bei den Alchemisten spielte das Antimon, weil es schon früh zur Scheidung von Gold und Silber benutzt wurde, eine Hauptrolle. Man schrieb ihm königliche Abstammung zu und nannte es „regulus", ein Ausdruck, der später auch auf andere Metalle übertragen wurde.

Vorkommen. Die Hauptquelle für die Antimongewinnung bildet, wie bereits oben erwähnt, der Antimonglanz (Grauspießglanz, Antimonit, Stibnit), Sb_2S_3, mit 71,69% Antimon und 28,31% Schwefel, aus dem durch Zersetzung in den oberen Teufen der Antimonerzlagerstätten Weißspießglanzerz oder Antimonblüte Sb_2O_3 hervorgeht. Letzteres Mineral ist dimorph, das rhombische Antimonoxyd wird Valentinit, das regulär krystallisierende Senarmontit genannt. Es enthält, wenn rein, 83,54% Antimon und 16,46% Sauerstoff. Von ganz untergeordneter Bedeutung sind Antimonocker, $xSb_2O_3+ySb_2(CO_3)_3$, und gediegen Antimon sowie die übrigen Antimonerze; sie kommen wegen ihres seltenen Vorkommens für die Metallurgie des Antimons nicht in Betracht. Dagegen bildet Antimon einen nicht seltenen Bestandteil von Blei-, Kupfer- und besonders Silbererzen (Antimonfahlerz).

Bezüglich des geologischen Charakters der in ihrem Erzgehalt meist unregelmäßigen Antimonerzgänge unterscheidet man nach BECK:

1. Gänge der antimonigen Goldquarzformation, bei welcher an Stelle des sonst vorherrschenden Pyrites als charakteristischer Begleiter des Freigoldes Antimonglanz tritt, der selber auch goldhaltig ist. Untergeordnet nehmen an der Zusammensetzung dieser Gänge noch teil: Pyrit und Arsenkies, selten Beiglanz, Blende und Kupferkies. Hierhin gehören die Vorkommen von Schönberg und Mileschau in Böhmen, Magurka und Veiskova in der Niederen Tatra (Slowakei), Gold-Kronach im Fichtelgebirge und Laval im Departement Mayenne in der östlichen Bretagne. Die Gänge des zuletzt genannten Gebietes bilden einen Übergang zu den in der Bretagne häufigen Gängen der eigentlichen Antimonerzformation. Eine große Anzahl goldführender Antimonglanzgänge finden sich ferner im portugiesischen Dourogebiet, in Australien, z. B. am Mitschellfluß in Queensland, sowie in Huayenshan bei Shenchow in China.

2. Gänge der quarzigen Antimonerzformation. An die antimonige Goldquarzformation schließt sich die quarzige Antimonerzformation an, deren Gänge sich von denen der vorgenannten Formation in metallurgischer Hinsicht dadurch unterscheiden, daß der geringe Goldgehalt das Ausbringen nicht lohnt. Die vorherrschenden Gangarten sind Quarz nebst etwas Kalkspat. Die Erze bestehen aus Antimonglanz und seinen Zersetzungsprodukten. Als Begleiter fanden sich zuweilen

Schwefelkies, Bournonit, Berthierit, Bleiglanz, Zinkblende, Steinmannit, Zinkenit, Zinnober, selten gediegen Gold. Solche Lagerstätten fanden sich zu Böhmsdorf und Wolfsgalgen bei Schleiz, Wolfsberg am Harz, Přičov in Böhmen und im Rechnitzer Schiefergebirge im Burgenlande (Schlaining), in den Wilajets Brutta, Smyrna und Siwas in Kleinasien, ferner im südlichen Toskana, auf der Insel Corsica und bei Porto in Portugal. Sehr reich an Antimonglanz ist besonders das französische Zentralplateau, dessen wichtigste Lagerstätten bei Freycenet und Licoulne u. s. w. in Puy de Dôme, Cantal und Haute Loire abgebaut werden. Die älteste und reichste Grube dieses Distrikts ist La Licoulne. Sehr bekannt, namentlich auch in mineralogischer Hinsicht, sind die japanischen Antimonerzgruben, deren berühmteste Itshinokawa auf Shikoku die bekannten, in allen größeren Sammlungen verbreiteten Antimonglanzkrystalle geliefert hat. Auch Borneo und Bolivien haben große Mengen Antimonerz exportiert. Nicht ganz sicher ist es, ob die chinesischen Lagerstätten zu dieser Formation zu zählen sind, die in neuester Zeit die Hauptmenge von Antimon für den Weltmarkt liefern. Die hauptsächlichsten Fundstätten sind Panchi, Anhwa, Sikwangshan, Lungshan und Süpu in der Provinz Hunan, von denen Sikwangshan allein 80% der Gesamterzeugung liefert. Vor allem beim Vorkommen von Sikwangshan stehen Gänge im Zusammenhang mit metasomatischen Erzstöcken.

3. Antimonerzlager. Als Antimonerzlager im geologischen Sinne sind die auflässigen Vorkommen bei Uentrop und Nuttlar in Westfalen, zu Brück a. d. Ahr, bei Gilham in Arkansas sowie von Djebel-Hamimat und bei Sidi-Rgheiß in Algier zu bezeichnen, die geringere Bedeutung haben.

4. Epigenetische Erzstöcke. Zu den epigenetischen Erzstöcken gehören die Lagerstätten von Kostainik in Serbien, Allchar in Mazedonien sowie bei Rosia und Ortebello in Toskana, auch einige derjenigen im Burgenland.

Analytisches. Die Bestimmung des Antimons erfolgt heute nur noch nach rein chemischen Methoden. Die früher üblichen trockenen Proben sind infolge ihrer Unzuverlässigkeit in Fortfall gekommen.

Lösen der eingewogenen Probe.

1. Erze: Sulfidische Erze (Antimonit, Crudum) löst man mit Brom-Salzsäure oder in *konz.* Schwefelsäure. Oxydische Erze (Antimonocker, Cervantit) schließt man mit Natriumsuperoxyd im Eisentiegel auf.
2. Schlacken und oxydische Rückstände schließt man mit Natriumsuperoxyd im Eisentiegel auf.
3. Legierungen löst man in *konz.* Schwefelsäure oder Brom-Salzsäure auf. Bei Hartbleilegierungen wendet man ein Gemich von Weinsäure und Salpetersäure an.

Die Bestimmung des Antimons

kann nach 3 Methoden erfolgen:

I. gewichtsanalytisch als Sb_2S_3 nach HENZ,

II. maßanalytisch durch Titration mit Kaliumpermanganat nach LOW oder durch Titration mit bromsaurem Kalium nach GYÖRY,

III. elektrolytisch.

I. Gewichtsanalytische Bestimmung nach HENZ.

Fällung des Antimons frei von irgend welchen Fremdmetallen in schwach salzsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff unter Erwärmung bis zum Sieden, Filtrieren durch einen GOOCH-Tiegel, Waschen des Niederschlages mit heißer, verdünnter, mit H_2S gesättigter Essigsäure und Vortrocknen bei 100°. Erhitzen im CO_2-Strom im Aluminiumblock oder gasdicht abschließenden Trockenschrank 2h lang auf 280°—300°. Wägen, nachdem der Tiegel im CO_2-Strom abgekühlt ist (HENZ, *Ztschr. anorgan. Chem.* 37, 18 [1903]).

II. Die maßanalytische Bestimmung.

a) Verfahren nach LOW. In allen Fällen, wo man salpetersaure oder salzsaure Lösungen bekommen hat (Hartblei), fällt man das Antimon mit Schwefelwasserstoff und wäscht den Niederschlag (Anwesenheit von *Sn, Pb, Cu* schadet nicht) eisen- und chlorfrei aus. Den vom Filter gespülten Niederschlag löst man in 10—20 cm^3 *konz.* Schwefelsäure und dampft bis zur Entwicklung von H_2SO_4-Dämpfen ein. Nach dem Erkalten wird mit Wasser auf 100 cm^3 verdünnt und die Lösung so behandelt wie in den Fällen, wo man von Anfang an schwefelsaure Lösungen vorliegen hat:

Zugabe von 10—20 cm^3 Salzsäure und Titration mit $^n/_{10}$-$KMnO_4$ in der Kälte auf rosa. Der Vorgang wird durch die Gleichung:

$$4\,KMnO_4 + 5\,Sb_2O_3 + 6\,H_2SO_4 = 5\,Sb_2O_5 + 2\,K_2SO_4 + 4\,MnSO_4 + 6\,H_2O$$

wiedergegeben.

Zur Einstellung des Titers der $KMnO_4$-Lösung werden 0,2 *g* reines Antimonmetall in 10 *cm*³ *konz.* H_2SO_4 unter Erwärmung bis zum Sieden gelöst; die Lösung wird nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, 10—20 *cm*³ Salzsäure zugegeben und wie oben titriert:

$$3{,}163\ mg\ KMnO_4 \backsim 1\ cm^3\ {}^{n}/_{10}\text{-}KMnO_4 \backsim 6{,}01\ mg\ Sb \text{ oder } 7{,}21\ mg\ Sb_2O_3.$$

b) Verfahren nach GYÖRY. Es müssen salzsaure Lösungen vorliegen. Bei Anwesenheit von störenden Bestandteilen (*Fe, Cu*) trennt man diese zunächst mit Schwefelwasserstoff und einer ev. Behandlung des Niederschlages (*Cu*) mit Na_2S ab. Der schließlich davon befreite Sulfidniederschlag wird in Salzsäure gelöst, der Schwefelwasserstoff durch Kochen, verjagt und die Lösung heiß mit $^{n}/_{10}$-$KBrO_3$-Lösung titriert nach Zugabe von etwas Methylorange oder Indigolösung bis zur Entfärbung des Indicators.

Lag brom-salzsaure Lösung vor ohne störende Nebenbestandteile, so verjagt man zunächst das Brom durch Kochen oder Eindampfen, nimmt mit 20 *cm*³ Salzsäure auf und reduziert nun mit SO_2 durch Hinzufügen von etwa 2 *g* Natriumsulfit. Die überschüssige schweflige Säure wird durch Kochen vertrieben, noch einmal Salzsäure hinzugegeben, mit heißem Wasser verdünnt und die Lösung, wie oben angegeben, mit $^{n}/_{10}$-$KBrO_3$-Lösung titriert:

$$2\ KBrO_3 + 2\ HCl + 3\ Sb_2O_3 = 2\ KCl + 2\ HBr + 3\ Sb_2O_5.$$

Die Titerstellung der $^{n}/_{10}$-$KBrO_3$-Lösung wird mit reinem Antimonmetall vorgenommen. Lösen von 0,2 *g* in Brom-Salzsäure und Behandeln der Lösung wie oben:

$$2{,}783\ mg\ KBrO_3 \backsim 1\ cm^3\ {}^{n}/_{10}\text{-}KBrO_3 \backsim 6{,}01\ mg\ Sb \text{ oder } 7{,}21\ mg\ Sb_2O_3.$$

Störende Nebenbestandteile für die maßanalytische Bestimmung von Antimon.

a) Verfahren nach LOW: *As* wird, wenn es in 3wertiger Form vorliegt, durch $KMnO_4$ oxydiert, ebenso *Sn*, wenn es in 2wertiger Form vorliegt. Diese sind daher zu entfernen bzw. vor der Titration in die höhere Wertigkeitsstufe überzuführen. Ebenso muß *Fe* vorher entfernt werden, und ferner dürfen Halogene beim Eindampfen mit H_2SO_4 nicht vorhanden sein. *Cu* stört nur in sehr großen Mengen die Erkennung des Endpunktes der Titration; *Pb* ist ohne Einfluß.

b) Verfahren nach GYÖRY. *As, Fe, Cu* müssen vor der Titration entfernt werden, *Sn* stört nicht.

Eignung der beiden Methoden. Von den beiden Methoden zeichnet sich die LOWsche durch große Einfachheit aus. Das Lösungsmittel ist hier gleichzeitig Reduktionsmittel. Es braucht also das überschüssige Reduktionsmittel nicht durch Kochen entfernt zu werden. Die Entfernung des Schwefels bei sulfidischen Erzen geht glatt und vollständig vonstatten. Die Lösungen sind also schwefelfrei und farblos. Die Herstellung der Titrierlösung geht ohne *Sb*-Verlust vor sich, da das Antimon in eine nichtflüchtige Verbindung übergeführt wird, während das bei der GYÖRYschen Methode erhaltene $SbCl_3$ sich leicht aus *konz.* *HCl*-Lösung verflüchtigt.

III. Die elektrolytische Bestimmung.

Das Antimon scheidet sich aus einer Schwefelnatriumlösung als festhaftender und metallglänzender Überzug an der Kathode ab, wenn folgende Bedingungen bei der Elektrolyse eingehalten werden: Gehalt des Elektrolyten an Schwefelnatrium 10%, an Cyankalium 1%, Stromdichte 0,66 *Amp./dm*², ruhender Elektrolyt; Temperatur des Elektrolyten 60°, d. h. bei einem Volumen des Elektrolyten von 250 *cm*³ und 60 *cm*² Kathodenfläche sind die Bedingungen: 25 *g* Schwefelnatrium, 2,5 *g* Cyankalium, 0,4 *Amp.* Stromstärke, Temperatur 60°.

Bei Mengen von mehr als 80 *mg* Antimon wird die Auswage proportional der vorhandenen Menge um etwa 0,5% zu hoch. Berücksichtigt man diesen Umstand bei der Auswage, dann wird die elektrolytische Bestimmung sehr genau.

Sn und *As* stören nicht, wenn nur geringe Mengen vorhanden sind. Bei Anwesenheit von größeren Mengen *Sn* schlägt sich dieses mit nieder und bewirkt eine hellere Färbung des Niederschlags; *As* in größeren Mengen verhindert die Bildung eines festhaftenden Überzuges.

Bezüglich Einzelheiten sowie spezieller Methoden für die Analyse von Erzen, Schlacken u. s. w. sei insbesondere auf die Werke von TREADWELL, LUNGE-BERL, NISSENSON und POHL und die Mitteilungen des Chemiker-Fachausschusses der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute hingewiesen.

Gewinnung des Antimons. Das Hauptmaterial für die Antimongewinnung bildet, wie wiederholt erwähnt, der Antimonglanz, da die anderen Erze, wie Valentinit, Senarmontit, Cervantit u. s. w., sich nur in geringen Mengen vorfinden. Dazu kommen noch die Zwischenprodukte der Antimonverhüttung, wie Flugstaub, Schlacken und Seigerrückstände, desgleichen auch die Zwischenprodukte und Abfälle von der Verarbeitung antimonhaltiger Erze anderer Metalle. Hier sind die antimonhaltigen Kobalt- und Nickelspeisen zu nennen und die Antimonabstriche, die bei der Bleiraffination gewonnen werden und bislang durchweg auf Hartblei verarbeitet worden sind. Erst neuerdings ist es gelungen, Antimon als solches aus Werkblei zu gewinnen. Die Gewinnung des Antimons erfolgt allgemein auf trockenem Wege, da die Vorschläge zur Antimonverhüttung auf nassem oder elektro-metallurgischem Wege noch keine Anwendung in der Praxis gefunden haben.

A. *Gewinnung des Antimons aus Antimonerzen.*

Aus dem Antimonerz können durch trockene Verarbeitung 3 Verkaufsprodukte erzeugt werden:

1. Reines Antimonsulfid (Antimonium crudum, gewöhnlich Crudum genannt) mit 90–97% Sb_2S_3, das als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Antimonverbindungen dient, sowie in der Feuerwerkerei und zur Herstellung von Zündhölzern Verwendung findet.

2. Reines Antimontrioxyd, Sb_2O_3, das als Anstrichfarbe und Ausgangsmaterial für Antimonpräparate benutzt wird.

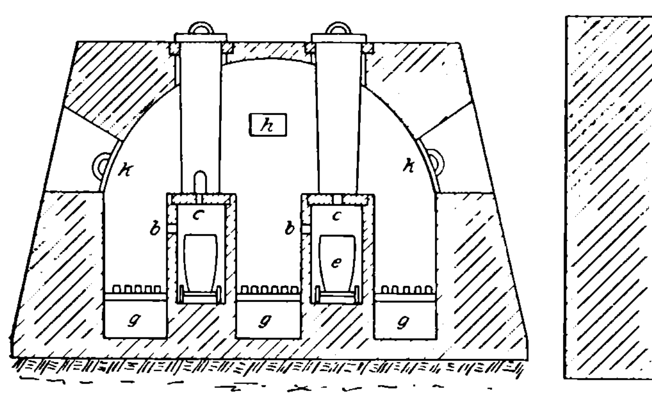
3. Reines metallisches Antimon (Regulus antimonii stellatus oder kurz Regulus genannt).

Die Anreicherung des auf der Grube gewonnenen Fördergutes erfolgt vorzugsweise durch Handscheidung (zum Teil schon auf der Grube [China]) und Setzarbeit. Eine weitgehende Zerkleinerung des Roherzes und eine damit verbundene Anwendung der anderen nassen Aufbereitungsmethoden wird nach Möglichkeit vermieden, weil die starke Schuppenbildung des Antimonglanzes dabei zu Verlusten führt. Im übrigen ist über die Gewinnungsmethoden nicht viel bekannt, da die Erzeugung in den Händen weniger Produzenten liegt, die ihre Betriebserfahrungen geheimhalten. Die wenigen Veröffentlichungen lassen außerdem ausreichende Zahlenangaben über Betriebserfahrungen, insbesondere über die technische Anwendung von Patenten im Großbetrieb, oft vermissen.

I. Verarbeitung des Antimonglanzes auf Antimonium crudum.

Es können nur reine, hochhaltige *Pb*- und *As*-freie Erze verwendet werden. Erze mit mehr als 90% Antimonsulfid bedürfen keiner besonderen Behandlung, sie werden direkt als Antimonium crudum verkauft. Erze mit 90–45% Schwefelantimon werden der Seigerung auf Antimonium crudum unterworfen. Letztere gelingt am besten, wenn die Erze 1–4 *cm* Korngröße haben und wenn die Temperatur den bei 546° liegenden *Schmelzp.* des Schwefelantimons nicht wesentlich überschreitet. Bei zu hoher Temperatur findet eine starke Verflüchtigung statt (*Kp* des Sb_2S_3 990°), während bei zu niedriger Temperatur zu viel Schwefelantimon in den Rückständen bleibt. Der letztere Übelstand tritt auch bei feineren als den genannten Korngrößen ein, u. zw. sind die Rückstände umso reicher, je feiner die Erze sind, weil sich diese zu dicht lagern und dadurch das vollkommene Abfließen des ausseigernden Schwefelantimons verhindern. Feine Erze und solche mit niedrigem Antimongehalt werden daher besser auf metallisches Antimon bzw. Antimonoxyd verarbeitet. Damit das Produkt das im Handel verlangte strahlig krystallinische Gefüge neben metallischem Glanz und Graphitfarbe erhält, muß es langsam erkalten; bei rascher Abkühlung wird es unansehnlich. Es wird daher bei allen Seigerungsverfahren auf eine langsame Abkühlung des ausgeseigerten Produktes ein großer Wert gelegt. Das Ausseigern geschieht teils in Tiegeln oder Röhren, welche bei kleineren Betrieben auf freiem Feuer, bei ausgedehnteren im Flammofen erhitzt werden, teils gibt man die Erze unmittelbar auf den Herd eines Flammofens. Das letzte Verfahren ist zweifellos billiger, bedingt aber höhere Verdampfungsverluste infolge Bildung von flüchtigem Oxyd, welchem Nachteil indessen durch die Verwendung moderner Kondensationsanlagen entgegengearbeitet werden kann.

Seigern in Tiegeln. Die 5–25 *kg* fassenden Tiegel sind aus Ton hergestellt und im Boden mit 4–5 Löchern von je 10–15 *mm* Durchmesser versehen. Durch diese Löcher fließt das flüssige Crudum in darunter befindliche Sammeltöpfe, welche zwecks langsamer Abkühlung des Inhaltes in Sand, Asche oder Kokslösche eingebettet sind und vielfach auch selbst schwach angewärmt werden. Wird das Ausseigern auf der Grube selbst vorgenommen, so stehen die Tiegel meist frei und sind von Brennstoff umgeben. In größeren Betrieben stellt man sie jedoch zu mehreren in einen Flammofen mit Rostfeuerung. Dabei kann man die Sammeltöpfe entweder in den Ofen legen, mit Sand umgeben, oder auch außerhalb anordnen, wobei sie durch Tonröhren mit den Tiegeln verbunden werden. Im letzteren Falle ist ein Auswechseln der Sammelgefäße möglich, ohne den Betrieb zu unterbrechen. Die Schmelzdauer beträgt 2–12 h, die Rückstände enthalten meist mehr als 12% *Sb*.



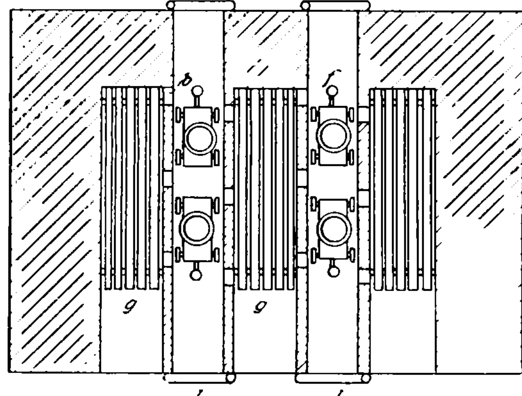


Abb. 163 und 164. Seigern in stehenden Röhren.
b Öffnung für Feuergase; *c* Abflußöffnung; *e* Sammeltopf; *f* fahrbarer Wagen; *g* Rost; *h* Fuchs; *i, k* Türen.

Seigern in stehenden Rohren. Wie Abb. 163 und 164 zeigen, sind gewöhnlich 4 Röhren in 2 Reihen in einem Ofen untergebracht. Zwischen ihnen liegen 3 schmale Rostfeuerungen. Die Röhren bestehen aus feuerfestem Ton, ragen oben durch das Gewölbe des Ofens hindurch und sind mit Deckeln verschlossen. Sie verjüngen sich nach unten zu etwas und stehen auf Schamottetellern, welche Öffnungen (*c*) zum Abfluß des Schwefelantimons besitzen. Am Boden der Röhren sind seitliche Öffnungen angebracht, durch welche die Rückstände entfernt werden können. Unter jedem Rohr befindet sich ein auf einem fahrbaren Wagen stehender Sammeltopf, der das ausgeseigerte Schwefelantimon aufnimmt und mit dem andern Sammeltopf des zur selben Reihe gehörigen Rohres in einem von Feuergasen durchzogenen Kanal untergebracht ist (Öffnung *b*). Kanäle und Feuerraum sind durch Türen *i* und *k* verschlossen, welche zum Auswechseln der Sammeltöpfe bzw. zum Räumen der Röhren dienen.

Maße der Röhren: Länge 1 *m*, Durchmesser i. L. oben 25 *cm*, unten 20 *cm*.

Wandstärke: 15 – 20 *mm*.
Einsatz: 250 *kg*.
Schmelzdauer: 3 h.
Brennstoffverbrauch: 64 % des Einsatzes.
Ausbringen an Crudum: 50%.
Lebensdauer der Röhren: 20 Tage.

Seigern in Flammöfen. Diese ähneln den Bleiseigeröfen oder Treiböfen. Der Herd ist geneigt. Es wird mit reduzierender Flamme gearbeitet, um Oxydation zu flüchtigem Sb_2O_3, Trioxyd, zu vermeiden. Das Crudum wird am tiefsten Punkt des Herdes abgestochen.

Das erzeugte Crudum enthält meist noch etwas Schwefelarsen, Blei, Eisen und Kupfer. In folgender Tabelle, die SCHNABELS Hüttenkunde entnommen ist, sind die Verunreinigungen einiger ungarischer Sorten aufgeführt.

	Rosenau	Liptau	Magurka	Neusohl
		in Prozenten		
FeS	1,10	4,09	–	3,24
PbS	–	–	–	
As_2S_3	0,57	3,40	–	0,25
Cu	–	–	0,59	–
Pb	–	–	3,75	–
Fe	–	–	2,85	–

Die Seigerrückstände haben meist noch einen Antimongehalt von nicht unter 12% und werden auf Handelsoxyd bzw. Regulus verarbeitet.

II. Gewinnung von Handelsoxyd.

Der Antimonglanz geht beim Erhitzen an der Luft von 336° ab in Antimontrioxyd, Sb_2O_3, über: $2\,Sb_2S_3 + 9\,O_2 = 2\,Sb_2O_3 + 6\,SO_2$. Dieses bildet bei genügendem Luftüberschuß leicht die höheren Oxyde Sb_2O_4 und Sb_2O_5.

Infolge der leichten Flüchtigkeit kann das reine Trioxyd durch verflüchtigende Röstung des sulfidischen Roherzes gewonnen werden. Günstig ist eine große Oberfläche des Sulfids im Röstgut, damit ein möglichst großer Teil desselben schnell in das flüchtige Oxyd übergehen kann und eine gute Verteilung der dabei entwickelten Wärmemenge stattfindet. Da das Sulfid bereits bei 546° schmilzt und außerdem die Gefahr der Bildung von nichtflüchtigem Tetroxyd, Sb_2O_4, bei höherer

Temperatur groß ist, muß Überhitzung unbedingt vermieden und darf nur die zur Bildung von Sb_2O_3 notwendige Luftmenge zugeführt werden. Diese darf jedoch auch nicht zu gering bemessen sein, weil bei ungenügendem Luftzutritt ein Gemisch von Oxyd und Sulfid, Oxysulfid, entsteht, das ebenfalls leicht schmelzbar und flüchtig ist. Daher ist es einleuchtend, daß ärmere Erze bis herab zu 7% *Sb*, in denen der Antimonglanz in der Regel in geringerer Korngröße vorliegt, sich besser zur Herstellung von Handelsoxyd eignen als reichere, in denen er sich in größeren Stücken vorfindet; diese sind unter Umständen mit armen zu gattieren, wenn sie überhaupt auf Oxyd verarbeitet werden sollen. Außerdem sollen die Erze möglichst frei von Arsen sein, das bei der Röstung das leicht flüchtige As_2O_3 bildet und dadurch das erhaltene Produkt verunreinigt. Ebenso ist Blei infolge der Flüchtigkeit von PbO schädlich. Dieses färbt das Handelsoxyd gelb und geht bei dessen Verarbeitung auf Antimonmetall als metallisches Blei in den Regulus, das durch Raffination nicht wieder daraus entfernt werden kann. Bei den heute üblichen Arbeitsverfahren gelten für die Innehaltung der Temperatur folgende Regeln: Die Temperatur muß umso niedriger sein, je reicher das Erz ist. So ist es ohne weiteres angängig, unter Beobachtung aller Vorsichtsmaßregeln ein armes Erz bei Temperaturen bis zu 850° zu rösten, wogegen bei einem reichen Erz die Temperatur von 400° nicht überschritten werden darf.

Um eine nachträgliche Oxydation des Oxydes nach dem Verlassen des Ofens zu verhüten, ist es zweckentsprechend, in CO-Atmosphäre zu arbeiten, was am besten durch Zusatz von kohlenstoffhaltigem Material (Holzkohle oder Koks) zur Beschickung erreicht wird. Die zugeführte Luftmenge darf dabei nicht größer sein als zur Bildung des CO erforderlich ist. Bei Gegenwart von Wasserdampf vollzieht sich die Bildung des Oxyds unter gleichzeitiger Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Man nimmt die Röstung in Schacht- oder Muffelöfen vor. Trotz aller Vorsichtsmaßregeln ist die Bildung von Sb_2O_4, Tetroxyd, nicht ganz zu vermeiden, und es wird neben reinem Trioxyd stets ein durch Tetroxyd verunreinigtes Produkt erhalten, das als solches nicht verkaufsfähig ist und vielmehr auf Regulus verarbeitet werden muß. Daher ist die Gewinnung von Handelsoxyd allein nicht durchführbar. Die Werke müssen stets daneben eine Anlage zur Erzeugung von Regulus besitzen, um bei höheren Preisen für Regulus alles auf Regulus verarbeiten zu können.

Ausschlaggebend für die Wirtschaftlichkeit der Röstanlage ist eine gute Kondensation der Oxyde, auf welche der größte Wert zu legen ist. In den ersten Abteilungen fallen das mitgerissene Tetroxyd, PbO und der Flugstaub nieder, in den letzten das leicht flüchtige As_2O_3. Es ist selbst unter günstigen Umständen nur mit einem Ausbringen von 40–60% Verkaufsprodukt zu rechnen.

Die ersten Vorschläge zur fabrikmäßigen Erzeugung von Antimonoxyd aus Antimonsulfid wurden von ROBIERRE, RUDEZ und ROUSSEAU (1844) gemacht. Aus der großen Reihe späterer Vorschläge seien nur einige erwähnt. HERRENSCHMIDT patentierte (1876) ein Verfahren, goldhaltige Antimonerze in einem rotierenden Röstofen von der Form eines abgestumpften Kegels zu rösten. Die Anlage war mit Ventilator und Kondensationskammer versehen. OEHME nimmt, um ein rein weißes, direkt als Farbe verkäufliches Produkt zu erhalten, die Röstung in einem Muffelofen und bei Gegenwart von Wasserdämpfen vor.

Die jetzt gebräuchlichen Verfahren sind sich in der Art der Kondensation des flüchtigen Oxyds gleich; sie unterscheiden sich nur in der Art und Konstruktion der verwendeten Öfen.

1. Rösten im Schachtofen.

a) HERRENSCHMIDT-Verfahren. Das am besten ausgebildete Verfahren ist von HERRENSCHMIDT erfunden und von CHATILLON u. a. verbessert. Der Röstofen (Abb. 165) ist ein Schachtofen von quadratischem Querschnitt, Seitenlange $1^1/_2$–$3^1/_2$ *m* im Lichten. Die Maße des Querschnittes sind nach dem *Sb*-Gehalt des Erzes zu bemessen. Ist dieser klein, so ist der Querschnitt größer zu wählen. Die Höhe des Ofens beträgt 3–4 *m*. Er ist unten mit einem Rost versehen, der als Treppenrost oder Schrägrost ausgebildet ist. Im letzteren Falle sind die Roststäbe (6 *cm* Vierkanteisen) von beiden Seiten um 30° gegen die Horizontale geneigt. Bei Anwendung eines Planrostes ist es schwierig, die Rückstände aus dem Ofen zu entfernen. Zwecks leichterer Entfernung von Ansätzen ist der Schacht schwach konisch (sich nach oben verjüngend) gestaltet und an seinen Ecken abgerundet. Im Gewölbe über den Ecken befinden sich vier armierte Arbeits- und Beschickungsöffnungen von etwa 25 *cm* Durchmesser.

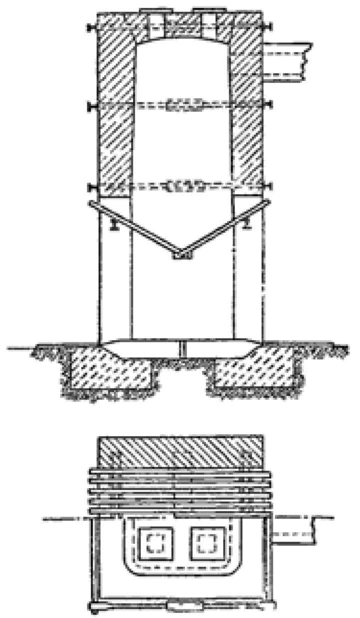




Abb. 165. HERRENSCHMIDT-Ofen.

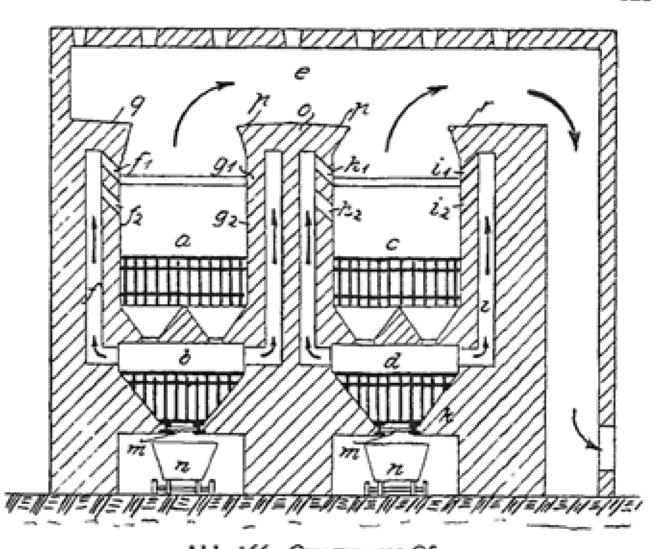


Abb. 166. CHATILLON-Ofen.
a, *c* oberer Schacht; *b*, *d* unterer Schacht; *e* Gicht; *f*, *g*, *h* Kanäle; f_1, f_2, g_1, g_2, h_1, h_2, i_1, i_2 Schlitze; *k* Rost des unteren Schachtes; *m* durchlöcherter Boden; *n* fahrbarer Wagen; *o* Trennungswand; *p*, *q*, *r* Konsole.

Die Beschickung besteht aus Stückerz von Faustgröße mit höchstens 10% Feinerz unter 15 *mm* Korngröße und Koks, der ebenfalls auf Faustgröße zerschlagen ist. Die Beschickungssäule hat eine Höhe von $1-1^1/_2$ *m*. Das übrige Feinerz wird mit 7–8% Ton agglomeriert und die Briketts mit dem Stückerz zusammen aufgegeben. Zur Inbetriebsetzung des Ofens gibt man zunächst ein Schlackenbett bis 10 *cm* über dem Rost. Auf diesem setzt man eine etwa 10 *cm* starke Holz- oder Holzkohlenschicht in Brand und gibt, nachdem das Feuer gut in Gang gekommen, noch eine Charge von 300 *kg* Schlacke mit 6% Holzkohle durch die Beschickungsöffnungen. Sobald der Ofen heiß ist, erfolgt die erste reguläre Charge, und man fährt damit in entsprechender Weise fort, bis der Ofen richtig gefüllt ist. Die Verbrennungsluft wird durch einen am Ende des Kondensationssystems angebrachten verbleiten Exhaustor durch die Beschickung hindurchgesaugt und ihre Menge durch einen Schieber am Fuchs reguliert. Die Aufeinanderfolge der einzelnen Chargen richtet sich nach der Größe der Sauggeschwindigkeit, also nach der Tourenzahl des Ventilators, und der ausgebrannte Rückstand wird dementsprechend entfernt. Das flüchtige Oxyd entweicht durch den seitlich unter dem Gewölbe angebrachten Fuchs in die Kondensationsanlage. Es ist auf heiße Gicht zu achten, damit eine Kondensation des Oxyds im Ofen vermieden wird.

Die ausgebrannten Rückstände werden mittels starker Eisenstangen durch Schlitze zwischen den Roststäben aus dem Ofen befördert. Dies muß mit großer Vorsicht geschehen, damit nicht unabgeröstetes Erz mit hindurchfällt. Jedenfalls darf das herausbeförderte Material an der Luft nicht mehr rauchen. Vor dem regelmäßigen Entfernen der Rückstände muß eine gute Auflockerung der Beschickung vorgenommen werden, welche zu einer guten Durchführung der Röstung unerläßlich ist, ev. gebildete Klumpen werden zerteilt. Tritt trotzdem bei zu hoher Temperatur Zusammensintern der Beschickung oder gar Schmelzen des Röstgutes ein, so sind hohe Verluste die unvermeidliche Folge. Die Regulierung der Temperatur wird durch Änderung des Kokssatzes oder Drosselung der Verbrennungsluft mittels des Austrittsschiebers erreicht. Der Zug am Ofen beträgt im regulären Betrieb 3–4 *mm* und ist gerade groß genug, um Austreten von Rauch durch den Rost und aus den Öffnungen im Gewölbe beim Chargieren zu verhindern.

Durchsatz: $4^1/_2-10$ $t/24^h$. Ausmauerung des Ofens sauer im Hinblick auf die meist saure Gangart.

Kokssatz richtet sich nach *S*- und *Sb*-Gehalt des Erzes, nach WANG bei 10–15% *Sb*: 4–5%, bei 18–20% *Sb*: 5–6%, nach andern Angaben bei 25% *Sb*: 22%, bei 30–36% *Sb* und $>$ 10% *S*: $12^1/_2-13^1/_2$%. An Stelle des Koks kann auch die teurere Holzkohle verwendet werden, die aber vorher zwecks Verminderung von Flugasche gewaschen werden muß.

Gehalt der Rückstände im Durchschnitt 1% *Sb*, soll jedenfalls nicht 2% überschreiten. Häufig ist er jedoch höher (bis 12%). Das Antimon liegt zumeist als Tetroxyd vor, unter Umständen, besonders bei Anwesenheit von basischen Schwermetalloxyden, als Antimoniat.

Bedarf an Arbeitskräften: 4 Arbeiter pro Ofen in 24^h.

Kraftbedarf: 3 *PS*-Stunden für die gesamte Anlage eines Ofens einschließlich Kondensation.

Verbreitung: Das HERRENSCHMIDT-Verfahren ist außer in Frankreich noch im Antimonerzgebiet Chinas im Betrieb.

b) CHATILLON-Verfahren. Es unterscheidet sich von dem HERRENSCHMIDTschen Verfahren durch komplizierteren Bau des Röstofens und eignet sich vor allem für reiche Erze, welche sich im HERRENSCHMIDT-Ofen wegen ihrer leichten Schmelzbarkeit nur schwer verarbeiten lassen.

Der Röstofen (Abb. 166) besteht hier aus zwei übereinander angeordneten Schachtöfen, von denen der obere seine Rückstände dem unteren zuführt, damit die letzten Reste von Sb_2S_3 in Oxyd

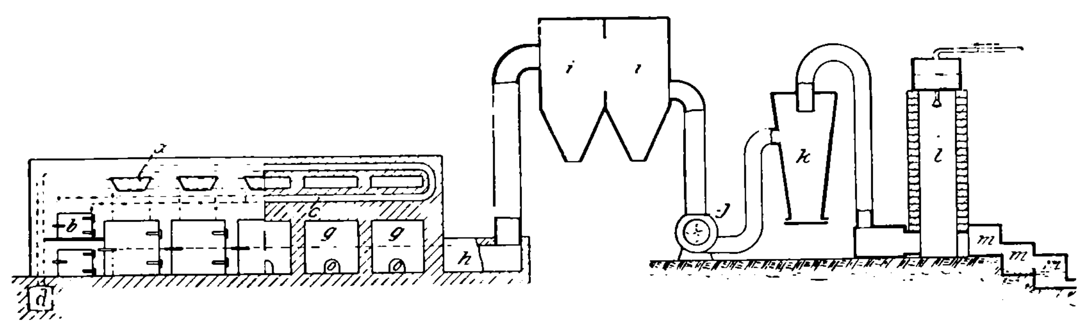
verwandelt werden können. Die Führung der Verbrennungsluft erfolgt nach dem Gegenstromprinzip. Die Frischluft tritt bei *m* durch den durchlöcherten Boden in den Rost des unteren Schachtofens ein, wo die in den Rückständen aus dem oberen Ofen enthaltenen unoxydierten Sb_2S_3-Teilchen in Oxyd übergeführt werden. Die Röstgase verlassen seitlich den Schacht des unteren Ofens und steigen in schmalen Kanälen bis an das obere Ende des Schachtes des oberen Ofens empor, von wo sie durch schräg nach unten gehende Schlitze in diesen eintreten. Durch die Gicht dieses oberen Schachtes verlassen sie endgültig den Ofenkomplex und werden durch den Fuchs in die Kondensationsanlage übergeführt. Die oberen Flächen der Seitenwände sind etwas geneigt und konsolartig verbreitert. Hier werden die reichen Erze zunächst aufgegeben; das ausseigernde Sb_2S_3 tropft auf die Beschickung im oberen Schacht und wird hierbei durch die vorgewärmte Verbrennungsluft oxydiert. Sobald nichts mehr ausseigert, wird der Rückstand in den Schacht des oberen Ofens gestoßen und von hier nach genügender Abröstung mittels starker Eisenstangen durch den Rost in den Schacht des unteren Ofens befördert. Beschickung und Bedienung des Ofens erfolgt durch Öffnungen im Gewölbe. Es sind meist 2 Öfen zu einer Anlage vereinigt.

Ausnutzung der Abwärme bei den Schachtofenverfahren. Da die Röstgase außer dem Oxyd noch eine beträchtliche Menge von Wärmeenergie mitführen, ist in neuerer Zeit versucht worden, diese Abwärme für Heizzwecke zu verwenden. Für die Art der Ausnutzung ist zu beachten, daß der Hauptzweck, die Gewinnung eines reinen Handelsoxyds, dadurch nicht beeinträchtigt werden darf. So scheiterte der Vorschlag HERRENSCHMIDTS, sie zum Heizen eines Dampfkessels zu verwenden, daran, daß sich das Oxyd an den Röhren des Kessels als harte Kruste absetzt, die den Wärmeübergang sehr erschwert und nur schwierig zu entfernen ist und ein minderwertiges Produkt darstellt. Eine andere Möglichkeit besteht darin, einen Regulusofen damit zu heizen; hierbei zeigte sich jedoch ein unangenehmer Einfluß von Störungen des einen Betriebs auf den andern. Dagegen ist es ohne weiteres durchführbar, Muffeln zum Desarsenieren von *As*-reichem Oxyd durch die Abgase zu heizen.

Verarbeitung der Röstrückstände. Das ausgeseigerte, noch unoxydierte Crudum ist sauber zu trennen. Beträgt der *Sb*-Gehalt mehr als 2%, so werden sie noch einmal zurückgegeben oder im Konverter auf Tetroxyd verblasen. Lohnt der Goldgehalt die Weiterverarbeitung, so werden sie an Bleihütten verkauft als „Goldquarz", der wegen des hohen SiO_2-Gehaltes nur ungern genommen wird. (Eine direkte Laugung auf Gold ist wegen des *Sb*-Gehaltes nicht möglich.) Hierbei wird auch der größte Teil des *Sb*-Gehaltes als Abstrich gewonnen. Sind die Rückstände goldfrei, so gehen sie auf die Halde.

2. *Rösten in Muffelöfen.*

RASSE-COURBET-Verfahren. Während die Schachtöfen eine sehr gewissenhafte Bedienung verlangen, wenn reines Oxyd erhalten werden soll, und die Arbeit daran sehr schwer ist, die Temperatur oft zu hoch ist, so läßt sich das Rösten leichter in Muffelöfen vollziehen, deren Temperatur besser reguliert werden kann (RASSE-COURBET-Prozeß, *F. P.* 362 455). Da die Leistung



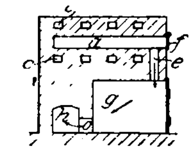


Abb. 167 und 168.
Muffelofen nach RASSE-COURBET und anschließende Kondensation.
a Muffel; *b* Feuerung; *c* Feuerungskanal; *d* Austritt der Feuergase; *f* Türen; *g* Flugstaubkammer; *h* Flugstaubkanal; *i* Kondensationskammer; *j* Ventilator; *k* Kondensator; *l* Skrubber; *m* Klärbehälter.

der Muffeln geringer ist und die Röstung in diesem Falle nicht kontinuierlich gestaltet werden kann, ist dieses Verfahren jedoch bedeutend teurer als die Schachtofenröstung. Ein derartiger Muffelofen wird in den Abb. 167 und 168 dargestellt. Mehrere Muffeln *a* sind nebeneinander angeordnet. Sie sind von Heizkanälen *c* umgeben, die von den Heizgasen einer seitlich unter den Muffeln liegenden Rostfeuerung *b* durchzogen werden und in den Fuchs münden. Die Muffeln werden durch Türen *f* mit Erz beschickt. Röstgase und das flüchtige Oxyd treten aus den Muffeln durch je einen kleinen Kanal in darunter befindliche Kammern *g*, von hier durch *o* in einen gemeinsamen Kanal *h*, der zur Kondensation führt.

3. *Rösten in Flammöfen.*

Es werden auch Flammöfen zur Herstellung von Handelsoxyd benutzt. Sie haben einen Durchsatz von 1,4—4 *t*. Die Röstdauer beträgt 40^h.

Kondensationsanlage. Für die Einrichtung der Kondensationsanlage ist außer der Forderung einer möglichst vollständigen Niederschlagung des Oxyds die Bedingung einer raschen

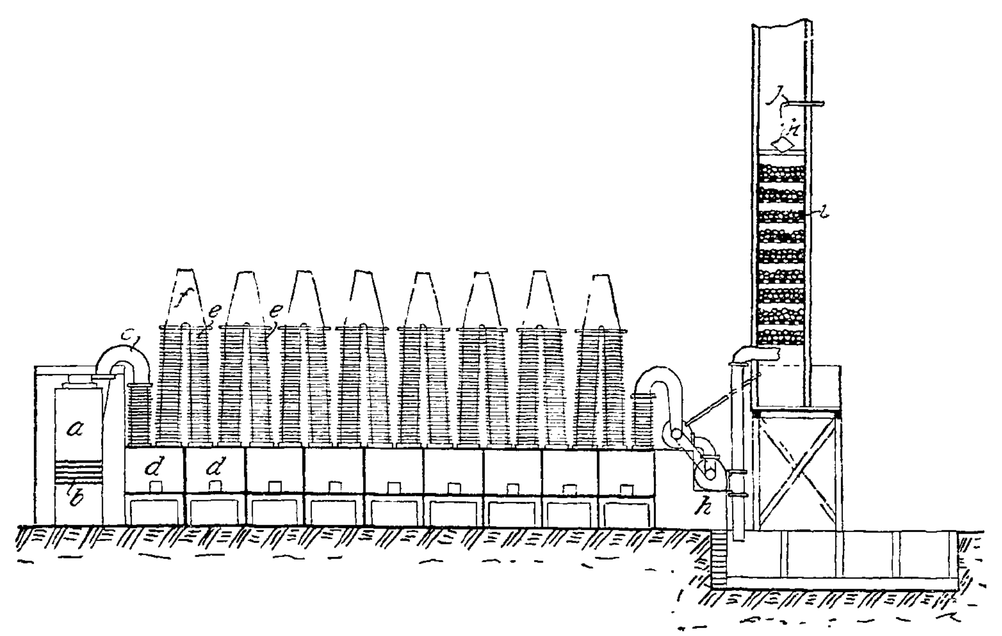


Abb. 169. Röstanlage mit Kondensation für Antimonoxyd (Hosenrohre) nach HERRENSCHMIDT. *a* Röstofen; *b* Roststäbe; *c* Rohre nach den Kondensationskammern; *d* Kondensationskammern; *e* Rippenrohre (Hosenrohre); *f* Knierohre; *h* Ventilator; *i* Koksturmfüllung; *j* Wasserzuführung; *k* Kippapparat.

Abkühlung der Gase zu erwähnen, damit das Verkaufsoxyd möglichst dicht und feinkrystallin ausfällt. Andererseits ist zu beachten, daß die Temperatur nicht unter den Taupunkt des Gasgemisches, d. h. gewöhnlich nicht unter 100°, sinkt, was eine Abscheidung von feuchtem Oxyd bedingen würde. Bei der verbreitetsten Ausführung sind Blechröhren auf gemauertem oder aus Eisenbeton bestehendem, in einzelne Kammern unterteiltem Kanal aufgesetzt, 2—4 Stück nebeneinander, diese Gruppe im übrigen hintereinandergeschaltet, entweder Hosenrohre, Abb. 169 (HERRENSCHMIDT), oder Vertikalrohre, welche oben ebenfalls durch einen unterteilten Kanal verbunden sind. Neuerdings sind auch elektrische Gasreinigungsapparate (s. Elektrofilter) in Gebrauch. Bei der Verwendung von Hosen- und Vertikalröhren strömen die Gase anschließend in große Kammern, lange Kanäle oder Sackfilter, die trotz der sauren Gase sich am besten bewährt haben, weil sie eine nahezu vollständige Entfernung der Oxyde gestatten. Es sind auch nasse Kondensationseinrichtungen in Gebrauch, Abb. 169 (mit Wasser berieselte Türme [Skrubber] mit oder ohne Füllkörper), die aber weniger zu empfehlen sind wegen der schwierigen und kostspieligen Aufarbeitung der dabei anfallenden Schlämme, will man diese nicht ganz verlorengeben. Zwischen Rohren und Sackfilter ist der Ventilator eingeschaltet, der wegen der sauren Gase verbleit sein muß.

Eigenschaften des Handelsoxyds. Gute Ware soll mindestens 82% *Sb* enthalten, „amorph", d. h. möglichst fein krystallin sein. Das *spez. Gew.* soll möglichst hoch sein. Das Oxyd muß fest an den Fingern haften und darf sich beim Drücken mit der Hand nicht zusammenballen lassen (frei von Feuchtigkeit). Die Farbe soll möglichst rein weiß sein. Da die Oxydkrystalle das Licht etwas gelblich reflektieren, trotzdem ihr Strich rein weiß ist, kann man durch Mahlen eines grobkrystallinen Oxyds in der Kugelmühle ein rein weißes, „amorphes" Produkt erzeugen. Rötliche Farbe deutet auf Beimengung von Sb_2S_3 oder auf Oxysulfid hin. Es wird erhalten, wenn beim Rösten zu wenig oxydierende Atmosphäre geherrscht hat (zu hohe Beschickungssäule, zu viel Koks oder zu geringer Zug). Bei Inbetriebsetzung einer Anlage fällt infolge schlechten Zuges in den noch kalten Kanälen meistens ein rötliches Oxyd.

Den Gehalt an Tetroxyd, Sb_2O_4, ermittelt man durch Auflösung einer Probe in Weinsäure; das Tetroxyd bleibt dabei als unlöslicher Rückstand zurück. Der *As*-Gehalt darf einige Zehntelprozent nicht übersteigen. Das Hineingelangen von Rost und andern Verunreinigungen durch Werkzeuge ist zu vermeiden; demgemäß soll man nur hölzerne Werkzeuge benutzen. Um Verstauben zu verhüten, darf das Handelsoxyd nicht an freier Luft aufbewahrt werden. Es wird am besten sofort mittels Packmaschinen mit Rüttelvorrichtung in Fässer von 400—500 *kg* Fassung verpackt.

III. Die Gewinnung von Regulus.

Sie erfolgt entweder durch das Röstreduktionsverfahren oder durch Niederschlagsarbeit. Das Rohmetall wird schließlich einer Raffination unterzogen.

1. *Das Röstreduktionsverfahren.*

Es ist das heute ganz allgemein gebräuchliche Verfahren zur Regulusgewinnung und beruht auf der Überführung des Sulfids in Oxyd mit anschließender Reduktion dieses Oxyds zu Metall. Welches Oxyd dabei erzeugt wird, ist prinzipiell ohne Einfluß auf die Qualität des schließlich erhaltenen Regulus.

a) Röstarbeit.

Diese kann auf zwei verschiedenen Wegen durchgeführt werden. Entweder man sucht vornehmlich Trioxyd zu erzeugen und wendet dabei die verflüchtigende Röstung an, oder man arbeitet auf Tetroxyd durch nichtverflüchtigende Röstung.

α) Bei der verflüchtigenden Röstung, die mit der Erzeugung von Handelsoxyd identisch ist, erfolgt eine Trennung von Oxyd und Gangart; diese ist deshalb besonders für arme Erze geeignet (Einzelheiten Abschnitt II).

β) Der nichtverflüchtigenden Röstung liegen folgende Vorgänge zugrunde: Bei genügender Luftzufuhr bildet sich bei der Röstung von Antimonglanz von 350° an neben Sb_2O_3 Antimonpentoxyd, das sich mit dem Trioxyd zu nichtflüchtigem, antimonsaurem Antimonoxyd, Sb_2O_4 (Tetroxyd), verbindet: $Sb_2O_5 + Sb_2O_3 = 2\,Sb_2O_4$; dabei findet also keine Trennung von Oxyd und Gangart statt. Diese muß vielmehr bei der Reduktion verschlackt werden. Um die Verschlackungsverluste zu verringern, wird man diese Art der Röstung zweckmäßig nur auf reiche Erze anwenden (mindestens 40% *Sb*); für die Qualität des Regulus ist die Reinheit des Erzes ausschlaggebend. Um das Sb_2S_3 in Tetroxyd überzuführen, das eine höhere Oxydationsstufe des Antimons darstellt, muß man mit Luftüberschuß arbeiten (reduzierende Atmosphäre verbietet sich von selbst). Es sind daher Fortschauflungs- und Krählöfen die geeigneten Röstöfen. Neuerdings hat man auch mit Erfolg Drehtrommelöfen benutzt. Diese haben sich als besonders geeignet erwiesen, weil durch die Bewegung des Röstgutes die gebildete schützende Oxydschicht auf dem Sulfid ständig abgerieben wird und so eine viel raschere Oxydation erfolgt. Im allgemeinen kann man sagen, daß hierfür jeder Röstofen verwendbar ist, bei dem die nötige Luftmenge dem Röstgut zugeführt und die erforderliche niedrige Temperatur innegehalten werden kann. Diese soll 350° betragen und darf erst gegen Ende der Röstung gesteigert werden. Ist sie niedriger als 350°, so ist die Röstung unvollständig, und es bildet sich Oxysulfid, ist sie höher, so tritt Schmelzen des Sulfids ein, Sb_2S_3 und primär gebildetes Sb_2O_3 verdampfen. Dies ist unbedingt zu vermeiden und deshalb durch ständiges Rühren während des Röstens ein Zusammenbacken der Beschickung zu verhindern. Es gelingt, den Schwefel bis auf einen Gehalt von 1,5% im Röstgut auszutreiben. Das Aussehen des Erzes nimmt dann im Ofen eine rötliche, nach dem Erkalten aschgraue Farbe an. Es fühlt sich unter dem Krähl sanft an und ballt sich dabei nicht zusammen. Bei reinem Antimonglanz enthält das Röstprodukt hauptsächlich Tetroxyd, dem geringe Mengen von Oxysulfid und unzersetztem Schwefelantimon beigemengt sind. Bei Anwesenheit fremder Schwefelmetalle und Arsenverbindungen sind auch Antimoniate und Arseniate dieser Metalle sowie Sulfate vorhanden.

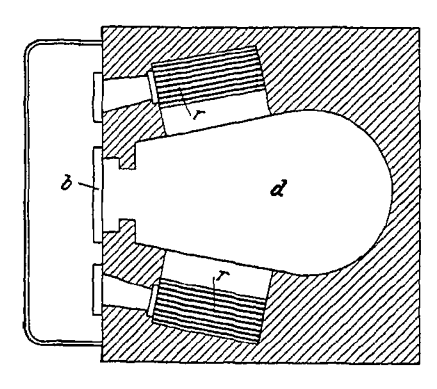


Abb. 170. Krählofen.
b Tür; *d* Herd; *r* Rost.

Krählofen mit 2 Feuerungen zeigt Abb. 170; er hat einen höheren Brennstoffverbrauch als ein Fortschaufelungsofen gleicher Größe. Die Arbeit an diesen Öfen erfordert gewissenhafte und intelligente Bedienung. Ein mechanischer Röstofen ist unbedingt vorzuziehen; da eine Verflüchtigung von Trioxyd auch bei sorgsamster Überwachung sowieso nicht zu vermeiden ist. Es ist eine gute Kondensation zur Aufnahme des Flugstaubes vorzusehen, der größtenteils aus Sb_2O_3 neben etwas Sb_2O_4, Sb_2S_3, Arsenverbindungen und Kohle besteht.

Anlagen:

1. Fortschaufelungsofen in New Brunswick, Canada.

Maße: 13 × 2,5 *m*. – Querschnitt: rechteckig. – Einsatz: 300 *kg*. – Durchsatz: 900 *kg*/24 h. – Fassungsvermögen: 1500 *kg*. – Brennstoffverbrauch: 2,7 m^3 Holz/24 h. – Röstverlust (verdampft): 7,5% des Vorlaufs.

2. Drehtrommelofen in Krupanj, Serbien (Abb. 171).

Drehbare, ausgemauerte, schwach geneigte Trommel aus Eisenblech, 12 *m* lang (besser 20 bis 24 *m*), 0,80 *m* i. L., heizbar. Stauringe in der Zone der stärksten Oxydation und kurz vor dem Ende, um die Bewegung des Gutes hier zu verlangsamen und vollkommene Oxydation zu bewirken. Zerkleinerungsgrad: Grieß. Feinere Zerteilung schädlich wegen Ansatzbildung. Temperatur 350°, gegen Ende auf 500° gesteigert. Das Röstprodukt ist vollständig abgeröstet und direkt zur Reduktion geeignet.

Durchsatz: 2000—2500 *kg*/24 h. – Flugstaubmenge: 10%. – Brennstoffverbrauch: nicht bekannt.

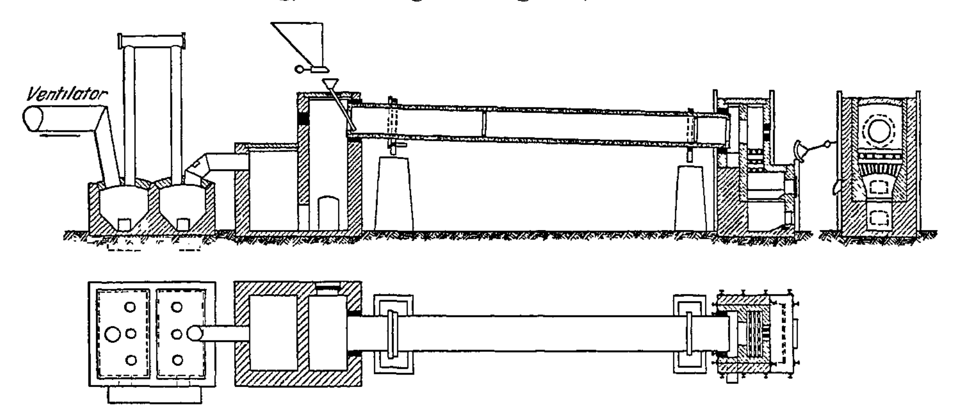


Abb. 171. Drehtrommelofen (Krupanj).

Zusammenfassung. Von den beiden Möglichkeiten, aus dem Sulfid Oxyd zu erzeugen, bietet die nichtverflüchtigende Röstung nur in dem Falle Vorteile, wenn reiche Erze vorliegen, deren Goldgehalt die Gewinnung nicht lohnt. In allen anderen Fällen wird die verflüchtigende Röstung stets vorzuziehen sein. Diese ermöglicht eine gute Trennung von Oxyd und Rückstand, was in doppelter Beziehung Vorteile bietet. Erstens sind bei der Verarbeitung der Rückstände auf Gold diese in weitgehendem Maße von dem hierbei lästigen Antimon befreit. Zweitens liegt das Oxyd bei der Verarbeitung auf Antimonmetall in konzentrierterer Form vor, wodurch die Reduktionsöfen weniger beansprucht werden; denn Gangart ist nicht vorhanden, welche hierbei verschlackt werden müßte. Außerdem kann die Anlage jederzeit auf die Herstellung von Handelsoxyd eingestellt werden.

b) Reduktionsarbeit.

Als Rohprodukte für die Reduktionsarbeit haben alle Oxyde zu gelten, die für den direkten Verkauf zu unrein sind, besonders also die Produkte, welche bei der verflüchtigenden Röstung in den ersten und letzten Abschnitten der Kondensationsanlage fallen. Dann die bei der nichtverflüchtigenden Röstung erhaltenen, sowie die im eigenen Betrieb zur direkten Herstellung von Regulus erzeugten Oxyde, schließlich alle Reduktionsschlacken. Bei einigen von diesen Produkten ist eine Vorbehandlung nötig. Enthalten die Oxyde mehr als 1,5% *As*, so werden sie durch Erhitzen in Muffeln, welche in die Gasleitung eingebaut sind, desarseniert. Dabei verwandelt sich das Trioxyd, soweit die Luftmenge dazu ausreicht, in Tetroxyd, As_2O_3 verflüchtigt sich und wird in einer besonderen Kondensationsanlage aufgefangen.

Bei der Reduktion spielen sich folgende Vorgänge ab: Die Oxyde und Oxysulfurete werden durch Kohle reduziert; unoxydiertes Sulfid wird nicht zersetzt, aber zum Teil durch einen Zuschlag von alkalihaltigen Flußmitteln wie Soda und Glaubersalz aus dem Metallbade entfernt. Dieser Zuschlag wirkt außerdem raffinierend auf das erschmolzene Metall dadurch, daß das durch Reduktion entstandene Schwefelnatrium und Natriumoxyd schon bei niedriger Temperatur die fremden Metalle als Schwefelmetalle in Stein überführt. Eine Trennung von Stein und Schlacke erfolgt hierbei nicht. Dem Zweck der Raffination dient gleichfalls ein Zuschlag von Crudum, das besonders intensiv die Entfernung des Eisens aus dem Metall befördert. Die Schlacke dient außerdem dazu, Verflüchtigungsverluste zu vermeiden; sie muß zu diesem Zwecke die Oberfläche des Einsatzes rasch mit einer geschmolzenen Schicht bedecken. In diesem Falle ist dieser Umstand besonders wichtig, weil nicht nur das Endprodukt der Reduktion, das Antimonmetall, stark verdampft, sondern das durch Reduktion aus Tetroxyd entstehende Zwischenprodukt, das Trioxyd, leicht flüchtig ist.

Die Reduktion wird in Tiegeln, Flammöfen und Schachtöfen vorgenommen. Tiegel werden nur in kleineren Betrieben und für reichstes Material benutzt; in größeren Hütten sind sie meist durch Flammöfen ersetzt. Diese eignen sich in der Hauptsache für Oxyde und reiches Röstgut. In Schachtöfen verarbeitet man armes Röstgut, arme oxydische Roherze und die Schlacken. Eine gute Kondensationsanlage ist in allen Fällen notwendig. Die im Tiegel und Flammofen verarbeiteten reinen Oxyde und hochhaltigen Röstprodukte geben oft ohne weitere Raffination verkaufsfähigen Regulus. Der Schachtofen liefert jedoch stets Rohantimon, das vor dem Verkauf erst einer Raffination unterzogen werden muß.

Unter gewissen Abkühlungsbedingungen zeigt das Antimon nach dem Erstarren an der Oberfläche eine farnkrautartige Krystallstruktur, den Stern, der im Handel als Zeichen für die Reinheit des Metalls gilt und deshalb eine conditio sine qua non für die Verkaufsfähigkeit darstellt. Um ihn zu erzeugen, wird beim Vergießen in die Form eine Schlacke von bestimmter Zusammensetzung gegeben, die Sternschlacke. Diese bedeckt während des Erstarrens in etwa 5—6 *mm* starker Schicht das Metall, verlangsamt die Abkühlung und verhindert die Bildung von Oxyd, so daß die Metalloberfläche ihren Glanz behält. Ihr *Schmelzp.* muß unter dem Erstarrungspunkt des Metalls liegen (630°), damit sie die Ausbildung des Gefüges an der Oberfläche nicht behindert, und ihr *spez. Gew.* muß hoch sein. Während der Erstarrung muß jede Erschütterung vermieden werden. Die Zusammensetzung dieser Schlacke ist bei den einzelnen Werken verschieden und wird meist geheimgehalten. Zum Zwecke der Erhöhung ihres *spez. Gew.* enthält sie oft Sulfid, im übrigen wird sie aus Oxyd und Soda erschmolzen, die dabei ein saures Natriumantimoniat von der Formel $Na_2O \cdot nSb_2O_5$ bilden. Bei Zugabe von Sulfid entsteht ein Gemisch von Antimoniat und Sulfantimoniat.

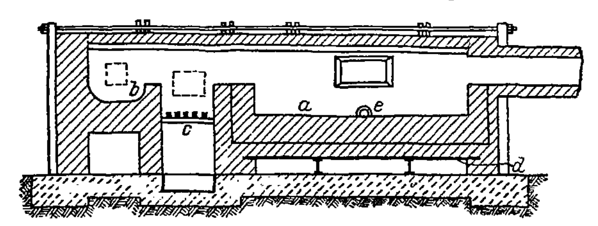
Eine gebräuchliche Mischung für die Erschmelzung besteht aus 90—100 Tl. Oxyd, 10 Tl. calcinierter Soda und bei erstmaliger Herstellung 3 Tl. Crudum oder 80 Tl. Oxyd, 20 Tl. Soda. Diese Mischung muß vor Gebrauch erst 2—3mal umgeschmolzen werden, bis kein freies Natriumcarbonat mehr vorhanden ist, welches das Metall angreift. Im laufenden Betrieb setzt man jedesmal mindestens 100% alte Sternschlacke hinzu. Eine solche Schlacke ist in dünner Schicht klar durchsichtig, von weingelber Farbe, besitzt keinen ausgesprochenen Schmelzpunkt und ist schon bei niedriger Temperatur dünnflüssig.

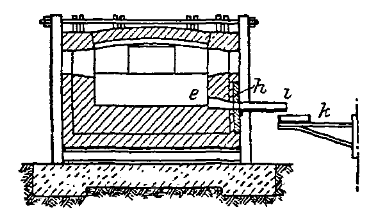
1. Reduktion in Tiegeln.

Kostspielig, Vorteil der geringen Verdampfung. Nach KNAB (SCHNABEL, II, 592): Einsatz: 12 *kg* Oxyd, 10—15% Holzkohle, 7—15% *NaCl* oder calcinierte Soda, ev. auch Glaubersalz. — Anordnung: 10—12 Tiegel in einem Flammofen. — Schmelzdauer: 5—6h. — Kohlenverbrauch: 70—80% des eingesetzten Oxyds.

2. Reduktion in Flammöfen.

Die Flammöfen, vgl. Abb. 172, haben einen rechteckigen oder elliptischen, ziemlich tiefen Herd *a*, um der Charge eine kleine Verdampfungsfläche zu bieten. Auf der anderen Seite der Feuerung ist oft noch ein kleiner Herd *b* vorgesehen, der zum Erschmelzen der Sternschlacke dient, wenn eine Raffination des Antimons sich als nicht notwendig erweist. Da er von den Feuergasen nicht bestrichen wird, erhält er seine Wärme nur durch die Strahlung der Rostfeuerung *c*. Die Fassung des Ofens beträgt 180–2000 *kg* Oxyd; dazu kommen die erforderlichen Zuschläge. Von größter Bedeutung ist die Art des Herdmaterials. Da die geschmolzenen Oxyde saures Material sehr stark angreifen und das geschmolzene Metall sehr dünnflüssig ist, kommt nur ein gegen chemische Einwirkung sehr träges und zugleich dichtes Material in Frage. Als solches hat sich Dynamidon (fast reine geschmolzene Tonerde) ausgezeichnet bewährt, daneben auch hochfeuerfeste (dicht gebrannte) Schamotte. Der Herd ruht auf einer Grundplatte aus Gußeisen *d*, welche hohl gelagert ist, um eine gute Kühlung des Unterbaues zu gewährleisten und durchgesickerte Massen zurückzuhalten. Darauf ist zunächst eine Schicht aus Schamotte aufgemauert und darüber die Formsteine, die durch Nut und Feder miteinander verbunden sind. Die Sohle des Herdes ist nach der Stichöffnung zu schwach geneigt, damit das erschmolzene Metall beim Abstechen vollständig auslaufen kann. Die Brust des Ofens ist mit der nach außen sich konisch verjüngenden Stichöffnung *e* versehen, vor der sich eine kräftige, leicht auswechselbare Gußeisenplatte *h* befindet mit der daran befestigten Auslaufrinne *i*. Vor dem Beschicken des Ofens wird das Stichloch sorgfältig mit einer Mischung aus 2 Tl. Ton und 1 Tl. Schamotte ausgestampft. In die noch weiche Masse wird eine $^1/_2$ Zoll starke, 60 *cm* lange Eisenstange mit scharfer Spitze so weit eingestoßen, daß sie gerade die Innenwand des Herdes erreicht. (Ein weiteres Hineinstoßen muß vermieden werden, da sie sich sonst in der Hitze umbiegt und beim Herausziehen, beim Abstechen, den ganzen Stopfen mit herausreißt.)





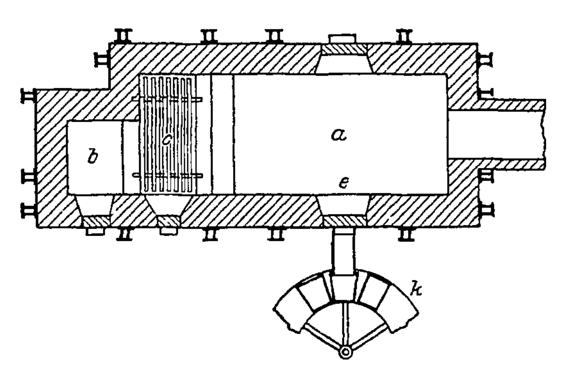


Abb. 172. Reduktionsflammofen für Antimonoxyd. *a* Reduktionsherd; *b* Herd zum Erschmelzen der Sternschlacke; *c* Rost; *d* Grundplatte; *e* Stichöffnung; *h* Gußeisenplatte; *i* Auslaufrinne; *k* Gießform.

Als Zuschläge werden Holzkohle oder reine Anthrazitkohle gegeben, beide auf mindestens 4–5 *mm* zerkleinert (12% für Sb_2O_3, 13% für Sb_2O_4), außerdem calcinierte und gemahlene Soda ($6^1/_2$–8% für Oxyd, für Erz 10–15) und auch Kochsalz oder Gemenge von beiden, ebenso Glaubersalz je nach Art der Verunreinigungen. Entweder werden die Zuschläge zusammen mit eigener Schlacke eingeschmolzen und darauf die Oxyde portionsweise eingetränkt, oder die gesamte Beschickung wird vorher 2mal gut gemischt und dann chargiert. Die Beschickung erfolgt durch eine seitliche Arbeitstür. Während des Einschmelzens ist Umrühren mit eisernen Werkzeugen zu vermeiden, da flüssiges Antimon Eisen begierig auflöst, das dann schwer wieder aus dem Bade zu entfernen ist.

Heizung: Koks für Oxyde, für schwer schmelzbare Erze Kohle, mit Unterwindfeuerung und Vorwärmung der Sekundärluft. – Brennstoffverbrauch: 25–35% des Einsatzes an Oxyd. – Chargendauer: 6—12^h. Abstechen: Sobald das Bad sich beruhigt hat und keine *CO*-Flämmchen mehr zu beobachten sind, wird abgestochen, die Eisenstange wird vorsichtig durch Drehen gelockert, ohne sie herauszuziehen. Die Menge des abfließenden Metalls kann auf diese Weise gut geregelt werden. Die Gießformen sind am besten auf einer Gießscheibe *k* montiert und werden kurz vorher mit Sternschlacke beschickt, welche 2–3^h vorher auf dem kleinen Herd eingeschmolzen wird. Ist das Metall vollständig abgelaufen, so wird der Stopfen aus dem Stichloch herausgemeißelt, die Schlacke in einen Gußeisenkessel abgelassen und dort nach Erstarren an einem eingesteckten S-Haken herausgehoben.

Schlacke enthält 5—20% *Sb*. Liegt das Antimon in metallischer Form als suspendierter Regulus darin vor, so wird sie wieder der Reduktionsarbeit zugesetzt oder für sich mit Soda und Holzkohle verschmolzen. Man kann den *Sb*-Gehalt so auf 5% herunterdrücken und die arme Schlacke absetzen oder in die Hartbleiarbeit geben.

Ausbringen: 85% aus dem eingesetzten Sb_2O_3. 75% aus dem Rösterz, wenn Betrieb gut, sonst erheblich geringer.

Zusammensetzung des Regulus: 0,3–0,6% *Pb*, 0,3–0,5% *As*, 0,2–0,4% *Fe*, 0,01 bis 50,0% *S*, Rest *Sb*.

3. Reduktion in Schachtöfen.

Maße: Die benutzten Schachtöfen sind ziemlich hoch (6 *m*), um verdampfte Bestandteile wieder aufzufangen.

Durchmesser in der Düsenebene 1,0 *m* bei kleinen runden Öfen, Querschnitt $1{,}5 \times 0{,}8\,m$ bei größeren, rechteckigen Öfen.

Schacht nach oben erweitert.

Tiegelzustellung: Tiegel mit Gemisch von Ton und Schamotte oder Talk ausgestampft. – Durchsatz: verschieden bei Schlacke und Erz, 24–42 t/m^2 Formebene. – Kokssatz: 18–22%. – Windpressung: 18–80 *cm* Wassersäule. – Beschickung: Oxydische und geröstete Erze, rohe und geröstete Seigerrückstände, Briketts aus Feinerz und Flugstaub, Flammofen- und Raffinierofenschlacke gemischt mit durchschnittlich 30–50% *Sb*.

Zuschläge: Eigene Schlacke und je nach Bedarf Kalkstein oder saure Röstrückstände.

Produkte: Schlacke und Rohantimon werden zusammen in konische Töpfe abgestochen; dadurch ist das Metall immer mit Schlacke bedeckt und vor Verdampfung geschützt.

Rohantimon: Etwa 90% *Sb*, Rest *As*, *Fe*, *S*, wenn *Sb*-Gehalt niedriger, geht es in Schachtöfen zurück.

Schlacke soll 1–2,5% *Sb* enthalten, wird bei genügendem Alkaligehalt an Glasfabriken verkauft, sonst ev. in Hartbleiarbeit.

2. *Niederschlagsarbeit.*

Dem Verfahren liegt die Reaktion $Sb_2S_3 + 3\,Fe \rightleftharpoons 2Sb + 3\,FeS$ zugrunde. Wie die Schreibweise angibt, ist der Vorgang umkehrbar und führt zu einem Gleichgewichtszustand zwischen den Komponenten, der bei den in Betracht kommenden Temperaturen zwar stark auf der *Sb*-Seite liegt, aber selbst unter günstigen Bedingungen nicht eine vollständige Überführung des Sulfids in das Metall ermöglicht. Außerdem kommt in Betracht, daß die Temperaturen, bei denen der Prozeß mit großer Geschwindigkeit verläuft, wegen der Flüchtigkeit des Sulfids und Metalls im Betrieb nicht eingehalten werden können. Infolge der Löslichkeit von *Fe* in *FeS* ist ein Überschuß desselben anzuwenden. Als Niederschlagsmittel wirkt Schmiedeeisen wesentlich besser als Gußeisen (störender Einfluß von Fe_3C, das nicht an der Reaktion teilnimmt?). Es wird in Form von Drehspänen, Hobelspänen oder Weißblechabfällen zugeschlagen. Das Verfahren ist nur für sehr reiche Erze mit mindestens 50–55% *Sb*, wenn sie *Au*-, *Pb*- und *As*-frei sind, und Crudum geeignet. Da die Trennung des gebildeten Schwefeleisens von dem Antimonmetall wegen der fast gleichen Dichte schwierig ist, verleiht man dem Stein durch Zusatz von Schwefelalkali (Glaubersalz und Kohle) ein geringeres *spez. Gew.* und außerdem eine leichtflüssige Beschaffenheit. Der Stein enthält stets wesentliche Mengen *Sb*, das aus dem unzersetzten Sulfid stammt. Die Bemessung der Zuschläge ist erfahrungsgemäß auf 100 Tl. Schwefelantimon 10 Tl. Glaubersalz, 2–3 Tl. Kohle und 42–44 Tl. Eisen. Das Ausbringen beträgt 64–67% gegen theoretisch 71·5%. Die Niederschlagsarbeit wird in Tiegeln oder Flammöfen ausgeführt.

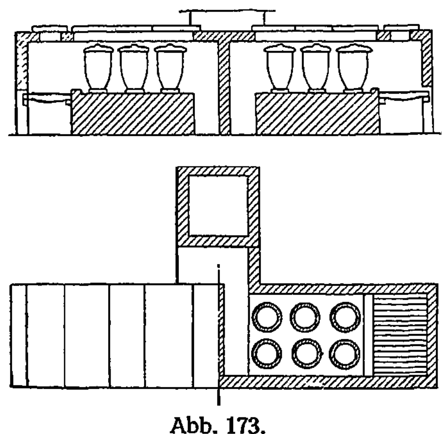


Abb. 173.
Tiegelofen für Niederschlagsarbeit.

Tiegelarbeit.

Die Tiegel bestehen aus Ton mit 12–20% Graphit und fassen 40–42 *kg* Crudum oder entsprechende Mengen Erz und werden zu 42 Stück in Reihen in einem Flammofen von 16,5 *m* Länge und 2,24 *m* Breite eingesetzt (Abb. 173). Die Feuerungen befinden sich an beiden Enden des Ofens, von wo die Feuerungsgase den Ofen bis zur Mitte bestreichen und hier durch einen gemeinsamen Kanal austreten. Über jedem Tiegel liegt im Gewölbe eine verschließbare Beschickungsöffnung. Als Zuschläge werden je nach Gangart und Verunreinigung Kochsalz oder Glaubersalz mit Kohle gegeben. Der Eisenzuschlag beträgt 40–44% des eingesetzten Sb_2S_3 und wird in mehreren Posten zugegeben.

Beschickungsbeispiel: 18–21 *kg* Erz mit 50–55% *Sb*, 4–5 *kg* reiche Schlacke oder Gekrätz, 2 *kg* *NaCl* oder 5–10 *kg* Glaubersalz mit 2–3 *kg* Kohle, 7–8 *kg* *Fe*.

Produkte: Rohantimon mit 91,5% *Sb*, Rest *Fe* und *S* („singles", welche durch „doubling" raffiniert

werden, s. später). Stein mit 2–5% *Sb*. – Schlacke mit 2–4% *Sb*. – Schmelzdauer: 3h. – Kohlenverbrauch: 3 *t*/24h. – Belegschaft: 35 Mann/Schicht (!). – Tiegelverbrauch: 11 Stück pro 1 *t* Rohantimon. – Antimonverlust (einschließlich anschließender Raffination): bei Erzen mit 50–55% *Sb* 12–15%, bei Crudum 8–10%.

Flammofenarbeit.

Diese zeichnet sich durch bedeutend niedrigere Kosten der Verarbeitung aus, weist aber oft den Übelstand starker Verdampfungsverluste auf. Um diese möglichst gering zu halten, trägt man die Beschickung zunächst mit nicht ausreichendem *Fe*-Zusatz in ein Bad aus *FeS* und *Fe* ein. Das sich nun zunächst ausscheidende sehr reine Antimon wird abgestochen und braucht nicht raffiniert zu werden. Darauf wird der Rest des *Fe* eingesetzt, welches ein unreines *Fe*-haltiges Antimon liefert. Nach Abstechen des Rohantimons läßt man so viel Schlacke ablaufen, bis das Bad sein früheres Niveau wieder erreicht hat, und fängt von vorn an. Es ist darauf zu achten, daß beim Einsetzen der Zug stark gedrosselt wird.

Beispiel: Zinnhütte Wilhelmsburg (*Metall u. Erz* 22, 556 [1925]). Ausgangsmaterial: Crudum mit 70% *Sb*, 0,1% *As* (chin. Ware) – Öfen: Zinnflammöfen mit Generatorfeuerung 150 × 250 *cm* bzw. 300 × 500 *cm*. – Fassung: 1500–3000 *kg* Crudum. – Herd aus Schamotte mit 25 *cm* Gestübbeschicht ausgestampft. – Rohschmelzen. – Zuschläge: 10% Soda, eigene Schlacke, Eisenzusatz nur wenig über die theoretische Menge, etwas Holzkohle oder Anthrazit zur Verhinderung von Oxydation. – Durchsatz: 2950 *kg* in 13,8h. – Kohlenverbrauch: 52,5% des Crudums. – Ausbringen: 86–88% als Rohantimon, 8–10% als Schlacke (mit 6,5–7,6% *Sb*).

Antimonverlust: 4–6%.

Schlackenarbeit: Rohschlacken mit Flußspat reduzierend verschmolzen. – Produkte: *Fe*-reicher Regulus, der in das Rohschmelzen wandert als *Fe*-Zuschlag. – Absetzbare Schlacke mit 0,6–2,4% *Sb*.

Antimonverlust: 2,8%.

3. *Raffination des Rohantimons.*

Als Verunreinigungen des Rohantimons sind vor allen Dingen *S*, *As*, *Fe*, *Cu* zu nennen, seltener kommt *Pb* vor, wie nachstehende Analysen zeigen:

Antimon	90,02[1]	91,63[2]	94,42[3]
Schwefel	2,85[1]	0,82[2]	1,95[3]
Eisen	6,23[1]	7,23[2]	2,75[3]
Arsen	–	–	0,54[3]
Blei	–	–	0,22[3]

S und *As* lassen sich durch Schmelzen mit Soda und Pottasche entfernen, wobei das letztere als Alkaliarseniat verschlackt wird, Kupfer und Eisen durch ein Schwefelungsmittel, als welches neben Crudum auch ein Gemisch von Glaubersalz und Kohle verwendet wird. Diese Metalle binden sich dabei an den Schwefel, und der gebildete Stein geht in die Schlacke. Blei läßt sich nicht beseitigen, da sowohl Bleioxyd als auch Schwefelblei durch Antimonmetall wieder unter Bildung von Antimonoxyd bzw. -sulfid und metallischem Blei zerlegt werden.

Die Raffination wird entweder in Tiegeln oder in größeren Betrieben in Flammöfen ausgeführt. Es ist nicht üblich, das Rohantimon direkt anschließend an die Gewinnung im Flammofen zu raffinieren, sondern es sind zu diesem Zweck besondere Flammöfen vorgesehen. Das Rohantimon ist vor dem Einsetzen sorgfältig von der anhaftenden Schlacke zu befreien.

Die Raffination in Tiegeln wird meist auf Rohantimon („singles“) angewendet, welches bereits durch Niederschlagsarbeit in Tiegeln gewonnen wurde („doubling“). Die „singles“ werden in Tiegeln derselben Größe, in demselben Flammofen stehend (Abb. 173), mit 7–10% Sb_2S_3 und 5% *NaCl* eingeschmolzen, und nach dem Schmelzen wird der Inhalt rasch mit einem Eisenstab durchgerührt. Dauer 1½h. Nach Beendigung wird mit Sternschlacke zusammen in Formen entleert. Der Regulus enthält 99,5% *Sb*, Rest sind *Fe* und *S*. Wird noch größere Reinheit verlangt, so muß noch einmal mit crudumhaltiger Sternschlacke umgeschmolzen werden (frenching).

Raffination in Flammöfen. Der Herd des Ofens besteht aus demselben Material wie bei der Reduktionsarbeit. Bewährt haben sich auch mit Ton ausgestampfte, auswechselbare Blechkasten, während die früher allgemein benutzten Herde aus Granit als veraltet in Fortfall gekommen sind.

Einsatz: 600–700 *kg* Rohantimon mit 92–95% *Sb*. Es werden 3–7% Soda zugesetzt mit etwas Holzkohle zur Vermeidung einer Oxydation unter Steigerung der Temperatur bis zur Rotglut. Sobald die Schlacke, die sie bildet, dickflüssig geworden ist (nach etwa 3h), wird sie abgezogen und darauf Sternschlacke oder ein Gemisch von 2 Tl. Crudum, 1 Tl. Oxyd, 3 Tl. Pottasche oder Pottasche und Soda (9%), bei höherem *Fe*-Gehalt auch Glaubersalz mit Holzkohle zugegeben, und

---

[1] Im Schachtofen aus nichtverflüchtigend gerösteten Erzen und rohen oxydischen Erzen erzeugt (Banya in Ungarn, *Berg-Hütten Ztg.* 1886, 102).

[2] „single“, durch Niederschlagsarbeit in Tiegeln.

[3] „single“, durch Niederschlagsarbeit in Flammöfen (Mayenne) erhalten.

$^1/_4{}^h$ nach dem Einschmelzen wird in die Formen gegossen. Gesamtdauer: 8^h. Kohlenverbrauch: 30–35%.

Beispiel: Zinnwerke Wilhelmsburg: Raffination in kleineren Öfen (150 × 250 *cm* Querschnitt) in 2 Abschnitten:

1. Entfernung der Hauptmenge des *Fe* durch einen zur vollständigen Bindung unzureichenden Zusatz von Crudum, das in Gestalt einer mit Soda erschmolzenen Schlacke zugesetzt wird. 2. Nachdem das gebildete *FeS* von der Schlacke aufgenommen ist, wird der *Fe*-Gehalt des Bades genau ermittelt; die Schlacke abgezogen und die berechnete Menge an Crudum zugegeben. (Bei einmaliger Zugabe der Gesamtmenge an Crudum wird der Regulus leicht *S*-haltig.) Nach Abziehen der Raffinadschlacke wird Sternschlacke mit 32% *Sb* (Crudum + Soda + Pottasche) aufgegeben und von Hand ausgeschöpft. Durchsatz: 1536 *kg* in $6-7^h$. Kohlenverbrauch: 40% des Regulus.

Antimonverlust: 6–8% des Einsatzes.

Raffinierschlacke: enthält etwa 15% *Sb* und wird für sich auf einen *Fe*-armen Regulus verschmolzen, der in die Raffination zurückgeht. Die Schlacken aus dieser Arbeit enthalten 5% *Sb* und werden in die Rohschlackenarbeit gegeben.

Gesamtantimonverlust: 9–10%, davon durch Verdampfung und Verzettelung: 6,3%, durch Verschlackung: 2,8%.

Es werden gußeiserne Formen mit quadratischem Querschnitt benutzt. Der Regulus wird durch Abpicken und Abbürsten mit einer Drahtbürste von Schlacke befreit. Ein verkaufsfähiger Regulus besitzt noch 0,5–1,0% Verunreinigungen, seltener bis 2%. Ein Gehalt an *S* ist an glänzenden Punkten auf der Oberfläche zu erkennen. Die Zusammensetzung verschiedener Sorten ist aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

	Franz. Regulus	Franz. Regulus	Regulus der Bleihütte Call	Regulus aus Trioxyd — durch Reduktion im Flammofen erzeugt (HUA CHANG CO)	Regulus aus Tetroxyd — durch Reduktion im Flammofen erzeugt (HUA CHANG CO)	Aus Crudum durch Niederschlagsarbeit gewonnen (Wilhelmsburg)		
Antimon	99,45	99,59	(99,0–99,2)	99,49	99,35	99,50	99,55	99,60
Kupfer	—	—	—	0,01	Spur	0,02	Spur	Spur
Eisen	0,19	0,07	0,2–0,4	0,10	0,09	0,22	0,25	0,20
Blei	Spur	0,081	0,3–0,6	0 05	0,12	0,08	Spur	Spur
Arsen	0,265	Spur	0,3–0,5	0,20	0,22	0,10	0,10	0,10
Schwefel	0,069	0,075	0,01–0,05	Spur	Spur	0,08	0,10	0,10

Gesamtverlust bei der Antimongewinnung: Das Ausbringen ist naturgemäß in erster Linie von dem *Sb*-Gehalt des Erzes abhängig, daneben spielt der Wirkungsgrad der Kondensation eine große Rolle. Für ein Erz mit 30% *Sb* und 2% *Sb* in den Rückständen stellt sich der Verlust rechnungsgemäß in den Rückständen auf 4,7%; dazu kommen neben den Verdampfungsverlusten 3–4% in den Schlacken und durch Verzettelung, so daß sich im ganzen ohne Essenverluste 8–10% ergeben.

Besondere Verfahren zur Herstellung von Antimon aus Erzen.

Als Ersatz der oben geschilderten Methoden zur Herstellung von Antimon aus Erzen sind eine Reihe von Vorschlägen gemacht worden, die bislang noch keinen Eingang in die Praxis gefunden haben. Das von GERMOT empfohlene Verfahren besteht darin, sulfidische Erze im Konverter zu verblasen, wobei die entstehende schweflige Säure das gleichzeitig entstehende Oxyd zu Antimonmetall reduziert. Sublimiertes Sulfid wandert in den Konverter zurück, Oxysulfid und Trioxyd werden für sich auf metallisches Antimon verschmolzen. (Die Verflüchtigung des Antimons aus Erzen im Konverter ist HEBERLEIN patentiert und bereits im großen ausgeführt worden.) Eine andere Methode von GERMOT (*F. P.* 552022) beruht darauf, daß Antimonsulfid bei hohen Temperaturen bei Abwesenheit von Luft in die Bestandteile zerfällt. In einem besonderen Ofen soll die Trennung der beiden Bestandteile möglich sein.

Mit der Verbesserung und Ausgestaltung der bestehenden Methoden befassen sich folgende Verfahren: die österreichischen BAMAG-BÜTTNER-WERKE und JAHN rösten die feinvermahlenen Erze verflüchtigend bei Außenbeheizung und trennen die flüchtigen Oxyde von dem mitgerissenen Staub in einem Staubabscheider, der über der Niederschlagstemperatur der Oxyde gehalten wird. Die gereinigten Oxyddämpfe werden unmittelbar einer Reduktionsflamme zugeführt und das erhaltene Metall durch Abkühlung abgeschieden (*Ö. P.* 102293).

Nach *Engin-Mining Journ.* **106**, 211 [1918] ist eine direkte Erzeugung von Antimon aus Erzen mit 25–40% *Sb* im Schachtofen möglich. Ein Kokssatz von 15% ergibt einen Regulus mit 75% *Sb* und 20% *Fe*, ein solcher von 8% einen nahezu *Fe*-freien Regulus. Die Schlacke ist *Fe*-reich und enthält 7% des *Sb*-Vorlaufens; 33% des Vorlaufens verdampfen.

Antimongewinnung aus Erzen auf nassem Wege.

Die Gewinnung von Antimon aus armen Erzen und Seigerrückständen auf nassem Wege ist bisher noch nicht aufgenommen worden. Es sind aber eine Reihe von Vorschlägen gemacht worden, die gleichzeitig das Problem der Goldgewinnung aus goldhaltigen *Sb*-Erzen betreffen. Da, wie oben betont worden ist, das Antimon sowohl bei der Amalgamation als auch bei der Cyanlaugung als sehr störender Bestandteil auftritt, ist seine Entfernung vor der Verarbeitung auf Gold in vielen Fällen notwendig. Als Lösungsmittel kommen Schwermetall-Chloride, Säuren und Alkalien sowie Alkalisulfide in Frage, welche das Antimonsulfid hierbei in Chlorid oder entsprechende Verbindungen bzw. in Antimonit und Sulfantimonit überführen. Die dabei vor sich gehenden Reaktionen können durch folgende Gleichungen wiedergegeben werden:

1. Ferrichlorid: $Sb_2S_3 + 6\,FeCl_3 = 6\,FeCl_2 + 2\,SbCl_3 + 3\,S.$
2. Säuren: $Sb_2S_3 + 6\,HCl = 2\,SbCl_3 + 3\,H_2S;\ Sb_2S_3 + 6\,HF = 2\,SbF_3 + 3\,H_2S.$
3. Alkalien: $Sb_2S_3 + 4\,NaOH = NaSbO_2 + Na_3SbS_3 + 2\,H_2O.$
4. Alkalisulfide: $Sb_2S_3 + 3\,Na_2S = 2\,Na_3SbS_3;\ 2\,Sb_2S_3 + 6\,CaS = 2\,Ca_3(SbS_3)_2.$

Aus den erhaltenen Lösungen kann das Antimon in verschiedener Weise gewonnen werden: *a)* auf chemischem Wege, *b)* auf elektrolytischem Wege.

a) Die Verarbeitung der Lösungen auf chemischem Wege.

Hierbei kann das Metall direkt oder in gebundenem Zustande erhalten werden.

Aus den Chloridlösungen fällt das Antimon bei Zugabe von Zink oder Eisen vollständig als Metall aus.

Beispiel: HARGREAVES behandelt das feingepulverte Erz mit warmer Salzsäure, neutralisiert die Lösung mit Kalk und fällt das Antimon mit Eisen oder Zink. Der Niederschlag wird mit Chlorantimon, Salzsäure und Wasser gewaschen und anschließend mit Pottasche in Tiegeln geschmolzen. SMITHs Verfahren ist ähnlich.

In gebundener Form kann Antimon ebenfalls auf verschiedene Arten erhalten werden. Aus den Chloridlösungen fällt es schon beim Verdünnen mit Wasser quantitativ als Oxychlorid aus: $SbCl_3 + H_2O = SbOCl + 2\,HCl.$ Aus den Sulfantimonitlösungen läßt sich durch Einleiten von CO_2 oder SO_2 leicht Sulfid erhalten: $2\,Na_3SbS_3 + 3\,H_2O + 3\,CO_2 = 3\,Na_2CO_3 + Sb_2S_3 + 3\,H_2S.$

$$2\,Na_3SbS_3 + 3\,H_2O + 3\,SO_2 = 3\,Na_2SO_3 + Sb_2S_3 + 3\,H_2S.$$

Beispiele: HERING behandelt die Chloridlösung, welche durch Laugung von Seigerrückständen mit Salzsäure erhalten wurde, mit Wasser. Der bei der Auslaugung der Seigerrückstände entwickelte Schwefelwasserstoff wird als Fällungsmittel benutzt.

N. W. EDUARDS leitet CO_2 in die Lösung, welche durch Laugung von gold- und silberhaltigen Antimonerzen mit 7%iger *CaS*-Lösung hergestellt wurde. Zuerst fällt $CaCO_3$, welches abfiltriert wird. Bei weiterer Behandlung der Lösung mit CO_2 wird schließlich das Antimon als Sulfid gefällt. Der bei der Reaktion entstehende Schwefelwasserstoff wird zur Regeneration der Calciumsulfidlösung verwendet.

MAC ARTHUR benutzt ebenfalls CO_2 zur Ausfällung des Antimons aus einer Lösung, die er durch Einwirkung von einer 2%igen Natronlauge auf das feingepulverte Erz bei 100° erhalten hat. Nach diesem Verfahren soll bei der DOMINION ANTIMONY CO. in Neuschottland das goldhaltige Erz von West Gore verarbeitet worden sein. Die Erze hatten einen Gehalt von 45—50% *Sb* bzw. 20—30% *Sb*. Gold blieb dabei in den Laugenrückständen zurück.

HERRENSCHMIDT laugt Konzentrate der Grube La Lucette, welche aus Schwefelkies, Mißpickel und Antimonglanz bestehen und außerdem Gold enthalten, mit einer Na_2S-Lösung, wobei das Gold im Rückstande verbleibt. Die Lösung wird mit schwefligsauren Gasen von der Röstarbeit behandelt und dadurch das Antimon als Sulfid gefällt. Der goldhaltige Rückstand wird im Flammofen mit Bleiglätte verschmolzen. Das Verfahren soll bei einem Antimongehalt von 4% und einem Goldgehalt von 12 *g* pro 1 *t* noch lohnend sein.

PLATTEN und BARNETT verarbeiten Antimonerze in der Weise, daß sie diese mit heißer Natriumsulfidlösung bis zur Sättigung laugen. Beim Abkühlen der Lösung fällt ein Teil des Antimonsulfids wieder aus. Man läßt absitzen, dekantiert oder filtriert und führt die antimonarme Lösung in den Betrieb zurück, um frisches Erz damit zu behandeln (*A. P.* 880752).

LEYSER fällt das Antimon aus Lösungen, die er durch alkalische Laugung von Antimonerzen erhalten hat, mit Neutralsalzen von Erdalkalien oder Schwermetallen wie $CaCl_2$, $MgCl_2$ oder $MgSO_4$ und verarbeitet das Fällungsprodukt in bekannter Weise auf Metall. Das entstehende Sb_2S_3 läßt sich leicht filtrieren und kann verhüttet werden. Der nach der Alkalilaugung von edelmetallhaltigen *Sb*-Erzen verbleibende Rückstand läßt sich direkt cyanieren (*D. R. P.* 360429).

b) Gewinnung von Antimon auf elektrolytischem Wege.

Aus den bei der Laugung der Erze anfallenden Lösungen ist das Antimon auch auf elektrolytischem Wege zu erhalten. Dabei ist jedoch zu beachten, daß es aus Chlorid- und Bromidlösungen in der Regel in der explosiven Modifikation fällt, die erhebliche Mengen des Elektrolyten in fester Lösung einschließt. Der Verwendung dieses Verfahrens für technische Zwecke dürften demgemäß erhebliche Schwierigkeiten entgegenstehen. Trotzdem gibt es eine Reihe von Patenten, die sich mit der Gewinnung des Metalls auf diesem Wege befassen und denen folglich keine praktische Bedeutung zuzumessen ist. Dazu gehören die Verfahren von KÖPP, SIEMENS & HALSKE (*D. R. P.* 92023), BETTS und JOHNS & BOHM.

Aus den Sulfantimonitlösungen scheidet sich das Antimon bei der Elektrolyse in der gewöhnlichen rhomboedrischen Form in ganz außerordentlicher Reinheit ab. Die Regenerierung des Elektro-

lyten ist aber zu teuer, so daß sich das Verfahren nicht eingebürgert hat. Auch aus Calciumsulfidlösungen kann die Abscheidung mit hoher Stromausbeute erfolgen. Das Produkt ist jedoch hier durch *CaO* verunreinigt. Ein marktfähiges Produkt konnte daraus noch nicht gewonnen werden.

BORCHERS hat zuerst die Bedingungen für die fabrikmäßige Herstellung von Antimon aus Erzen auf elektrolytischem Wege festgestellt: In eine durch Einleiten von Dampf zum Kochen gebrachte Natriumsulfidlösung wird das feingepulverte Erz eingebracht und in die 9–10° *Bé* starke Lösung 3% Kochsalz gegeben, welches zur Klärung der Lösung, Abscheidung von Schwefeleisen und zur Verminderung des Widerstandes bei der Elektrolyse dient. Nach Absitzen des unlöslichen Rückstandes wird die Lösung in ein Sammelgefäß abgezogen und von dort den Bädern zugeführt. Diese bestehen aus eisernen Zellen, die als Kathode dienen, während als Anoden Bleiplatten vorgesehen sind. Die Elektrolyse wird unter folgenden Bedingungen vorgenommen: Spannung: 2–2½ *V*. – Stromdichte: 40–50 *Amp./m*².

DEMOREST benutzt eine 8%ige Natronlauge und Eisenelektroden bei seinem Verfahren. – *Sb*-Gehalt der Lösung: 0,7–3%. – Spannung: 2,7 *V*. – Stromausbeute: 75%. – Analyse des Antimons: 0,02% *S*, 0,01% *As*, – *Pb*, Spur *Fe*, Rest *Sb*. Regenerierung der Lösung, sobald Anoden angegriffen werden.

BURR fällt aus einer Lösung von 7% *NaOH*, 2% *NaCl* mit Stahlelektroden. – Stromdichte: 86–97 *Amp./m*². – Spannung: 2,25–2,5 *V*. – Gehalt des Elektrolytantimons: 99,94% *Sb*.

Nach einem Patent von SIEMENS & HALSKE werden die sulfidischen Erze in Alkalisulfhydraten gelöst und die Lösung den Kathodenzellen einer Elektrolysierzelle zugeführt, während als Anodenflüssigkeit eine Alkalichloridlösung dient zwecks Gewinnung von Chlor.

Ein anderes Patent von SIEMENS & HALSKE verwendet Sulfhydrate des *Ca*, *Ba*, *Sr* oder *Mg* zur Laugung der Erze. Bei der elektrolytischen Ausfällung des Antimons werden die Sulfhydrate zurückgebildet.

IZART und THOMAS hatten auf der Hütte von Cassagnac ein Verfahren in Betrieb, bei dem das Erz durch Na_2S-Lösung in Lösung gebracht war, die direkt unter Anwendung eines Diaphragmas elektrolysiert wurde. Anodenflüssigkeit war Natronlauge.

Ebenfalls in der gewöhnlichen metallischen Form läßt sich das Antimon durch Elektrolyse von Fluoridlösungen gewinnen. Bedingungen: *Sb*-Gehalt der Lösung 3%. – Gehalt an freier Säure: 2%. – Zugabe von organischen Verbindungen. – Stromdichte: 81 *Amp./m*². – Spannung: 0,65 *V*. – Elektrodenabstand: 4,5 *cm*. – Nach einem Vorschlag von BETTS werden dabei Bleielektroden benutzt.

c) Raffination auf elektrolytischem Wege.

Entsprechend der elektrolytischen Raffination der andern Metalle läßt sich auch das Antimon auf elektrolytischem Wege reinigen. Da man, wie oben geschildert wurde, auf trockenem Wege zu einem sehr reinen Metall gelangt und auch vorhandene Edelmetalle schon bei der Verarbeitung der Erze für sich gewonnen werden können, liegt eine praktische Notwendigkeit, wie es etwa beim Kupfer der Fall ist, nicht vor. Prinzipiell läßt sich edelmetallhaltiges Rohantimon auf diesem Wege bei gleichzeitiger Abscheidung des letzteren reinigen. Nur ist zu beachten, daß Chloridlösungen hierzu sich nicht eignen infolge der obenerwähnten explosiven Eigenschaften des hierbei abgeschiedenen Antimons.

Das hierhergehörende Verfahren von SANDERSON, der goldhaltige Antimonplatten in eine saure Lösung von $SbCl_3$ und Alkalichloriden einhängt und elektrolysiert, wobei das Gold in den Schlamm geht, ist deswegen zur betriebsmäßigen Gewinnung von Antimon nicht geeignet. Frei von diesem Übelstand ist die APITZ patentierte Methode (*D. R. P.* 94506 [1896]). Dieser verschmilzt die Zinn, Antimon und Edelmetalle enthaltenden Erze zunächst in bekannter Weise auf Metall, taucht das erhaltene Rohmetall als Anode in eine Na_2S-Lösung vom *spez. Gew.* 1,085 und elektrolysiert bei einer Temperatur von 90°. Als Kathode wird ein geeignetes beliebiges Metall benutzt. Das Zinn wird an der Anode aufgelöst und an der Kathode als reines, metallisches Zinn abgeschieden. Aus dem zinnfreien Rückstand kann das Antimon in bekannter Weise von den Edelmetallen befreit werden, z. B. Schmelzen mit Na_2S und Kohle, Auslaugen der Schmelze und Elektrolysieren der Lauge zwischen unlöslichen Elektroden. Die Edelmetalle bleiben im unlöslichen Rückstande.

B. Die Gewinnung von Antimon aus Zwischenprodukten von der Verhüttung andere Metalle enthaltender Erze.

Bei der Verhüttung von *Sb*-haltigen *Ag*-, *Pb*- und *Ag-Cu*-Erzen sammelt sich das Antimon in Speisen und Abstrichen an. Die Fähigkeit, mit *Fe, Ni, Co* in reduzierender Atmosphäre Verbindungen von metallischem Charakter und hohem *spez. Gew.* zu bilden, teilen mit ihm noch Arsen und Zinn. Daher ist es stets neben diesen bei der Verarbeitung von *Cu*- und *Pb*-Erzen im Schachtofen in der Speise anzutreffen, sobald merkliche Mengen von *Fe, Ni, Co* im Erz vorhanden sind. Infolge der großen Anzahl von wertvollen Metallen ist die Gewinnung der einzelnen Bestandteile aus den Speisen schwierig, zumal diese ein großes Lösungsvermögen für Edelmetalle besitzen und bei ihrer Anwesenheit stets einen Teil davon enthalten. Ist die Speisemenge gering, so kann man sie in kleinen Portionen der Bleischachtofenarbeit zusetzen, wenn reinere Erze verhüttet werden. Das Antimon geht dann ins Blei über und kann bei der Raffination des Werkbleis gewonnen werden. Sind

die Mengen an Speise größer, so verbläst man sie für sich im Konverter, wobei Antimon neben Zinn und Arsen als Oxyd verflüchtigt wird und in der Kondensationsanlage als solches im Gemisch mit diesen erhalten wird.

Bei Abwesenheit von speisebildenden Metallen geht das Antimon bei der Verhüttung *Sb*-haltiger Bleierze im Schachtofen ins Werkblei über, woraus es dann bei dessen Raffination als Antimonabstrich, ein Gemisch von *Pb*-*Sb*-Glätte und Bleiantimoniat mit feinverteiltem *Pb*, abgezogen wird. Dieser Antimonabstrich konnte bisher nur auf Hartblei, eine Bleiantimonlegierung, verarbeitet werden, indem er nach Ausseigern des suspendierten Bleis im Schachtofen reduzierend verschmolzen wurde. Die Erzeugung von Hartblei statt Regulus ist auch bisher bei reicheren *Sb*-Erzen nicht zu umgehen gewesen, sobald sie einen größeren *Pb*-Gehalt haben, da eine Entfernung des *Pb* bei der Verhüttung auf Antimon und bei der Raffination des Rohantimons, wie oben gezeigt, nicht möglich ist.

Beispiel für die Verarbeitung von Antimonerz auf Hartblei.

Bei der LEAD REFINING Co. werden Gemenge sulfidischer und oxydischer Erze mit *Pb*-Abfällen auf Hartblei verhüttet. Führen die Erze *Ag*, so wird im Rückstandsofen neben Rohblei ein *Ag*-haltiger *Cu*-*Fe*-Stein und eine silberarme, stark *Sb*-haltige Schlacke erzeugt. Diese geht in den Schachtofen, wo Hartblei erschmolzen wird. Die anfallende Schlacke wird möglichst *Sb*-arm gehalten. Infolge *S*- und *As*-Gehalt der Beschickung fällt etwas Speise.

Koksverbrauch: 13%. — Ausbringen: Aus 60—90 *t* *Pb*- und *Sb*-Gut 30—35 *t* pro Tag. — Zusammensetzung des Hartbleis: 86,1% *Pb*; 13,0% *Sb*; 0,15% *Cu*; 0,75% *As*.

Neuerdings ist es nach dem von HARRIS erfundenen Verfahren gelungen, das Antimon bei der Raffination des Werkbleis als Metall zu gewinnen.

Das zu raffinierende Rohblei wird hier bei einer Temperatur von 400—420° durch eine Ätznatron-Kochsalz-Schmelze, der portionsweise die zur Oxydation der Fremdmetalle erforderliche Salpetermenge zugesetzt wird, in dauerndem Kreislauf hindurchgepumpt, wobei das Antimon in Natriumantimoniat übergeht, Arsen in Arseniat und das Zinn in Stannat. Die Trennung dieser Verbindungen geschieht auf nassem Wege. Bei Lösen der Schmelze in heißem Wasser und schnellem Abkühlen fallen Stannat und Arseniat mit dem Antimoniat vollständig aus und können durch Filtrieren von der Lauge getrennt werden. Beim Behandeln des Rückstandes mit heißem, kochsalzhaltigem Wasser gehen Stannat und Arseniat in Lösung, während das Antimoniat zurückbleibt. Aus dem abfiltrierten, ausgewaschenen Rückstand kann das Antimon sehr leicht durch reduzierendes Schmelzen als Metall erhalten werden.

Zusammensetzung des Antimonniederschlages: 48,88% *Sb*; Spuren *As*; 0,056% *Sn*; 0,04% *Pb*; 0,033% *Fe*; 0,009% *Zn*.

Analyse des ohne vorherige Raffination daraus reduzierten Antimons: 99,707% *Sb*; 0,004% *As*; 0,050% *Sn*; 0,099% *Pb*; 0,137% *Fe*; 0,003% *Zn*.

Verbreitung: Das HARRIS-Verfahren ist in England, Nordamerika und Deutschland eingeführt und liefert zufriedenstellende Ergebnisse.

Beispiel: NORDDEUTSCHE AFFINERIE HAMBURG. Produktion: 14400 *t* Werkblei mit etwa 5% (*Sb* + *As* + *Sn*), entsprechend einer Produktion von ∾ 300 *t* Antimon im Jahre.

C. Gewinnung von Antimon aus seinen Legierungen.

1. Trockene Verfahren. Die Zurückgewinnung von Antimon aus Abfällen seiner Legierungen ist auf verschiedenen Wegen möglich, je nach der Zusammensetzung der betreffenden Legierungen. Ist *Cu* der Hauptbestandteil der Legierung, so wird meist im Konverter verblasen, wobei das Antimon als flüchtiges Oxyd ausgetrieben wird und als solches in der Kondensationsanlage aufgefangen werden kann. Die Verarbeitung des Flugstaubes ist schwierig, da noch andere Oxyde wie SnO_2, *PbO* und *ZnO* in ihm enthalten sind; die Anwendung von nassen Methoden ist dabei oft nicht zu umgehen.

Herrscht dagegen *Pb* in der Legierung vor und tritt das *Cu* nur als Nebenbestandteil oder gar nicht auf (Hartblei), so kann wie bei der Werkbleiraffination vorgegangen werden, wobei allerdings zu beachten ist, daß, wenn das Antimon in Form von Abstrich anfällt, es hierbei nur als Hartblei gewonnen werden kann. *Cu* kann zunächst durch Einrühren von Schwefel in die geschmolzene Legierung entfernt werden, darauf das Antimon neben den andern Metallen als Abstrich oder Rauch durch Aufblasen von Luft auf das flüssige Bad. Die Weiterverarbeitung der Antimonabstriche auf Hartblei bzw. des Oxyds auf Regulus ist weiter oben geschildert.

STANNARD und HAFFEY trennen Antimon von Blei durch Schmelzen und Erhitzen in oxydierender Atmosphäre, wobei sich Sb_2O_3 als Rauch abscheidet (*A. P.* 1 535 743).

Das HÜTTENWERK TEMPELHOF A. MEYER vermeidet den Weg der Hartbleigewinnung und erzeugt Antimon direkt aus diesen Legierungen. Das Verfahren beruht darauf, daß beim Erhitzen von Legierungen aus *Sn*, *Cu*, *Pb* und *Sb* mit der zur Bindung der andern Metalle gerade ausreichenden Menge Schwefel sich nur die Sulfide dieser Metalle bilden, während das Antimon als Metall zurückbleibt. Es werden 95% der Antimonmenge in Form eines 92% *Sb* enthaltenden Regulus zurückgewonnen (*D. R. P.* 431 984).

Natürlich führt hier auch das HARRIS-Verfahren zum Ziele, wobei vorhandenes *Cu* wie bei der Bleiraffination vorher durch Schwefel entfernt werden muß. Durch Reduktion des bei dem Prozeß entstehenden Natriumantimoniats erhält man das Antimon unmittelbar als Metall. Man kann jedoch auch Hartblei beliebiger Zusammensetzung hierbei erzeugen, indem man den Prozeß nach der Entfernung des Zinns und Arsens abbricht oder bei größerem Gehalt von Antimon in der Legierung bei dem gewünschten *Sb*-Gehalt des Bades. Das nach dem HARRIS-Verfahren gewonnene Antimonmetall bzw. Hartblei zeichnet sich durch eine vorzügliche Reinheit aus.

2. Elektrolytische Verfahren. Nach SCHULTE können Legierungen von Antimon und Zinn durch Elektrolyse in Natriumsulfantimoniatlösung geschieden werden. Es geht nur Antimon zur Kathode über (Eisenblechkathode). Ausgangslegierung (Britanniametall): 10,05% *Sb*; 89,90% *Sn*; 0,08% *Fe*; 0,03% *Cu*. Gehalt der Lösung: 78,26 *g Sb*/1, 400 *g NaOH*/1. Stromdichte: 285 *Amp.*/m^2. Badtemperatur: 65–70°. Gehalt des Elektrolytantimons: 99,66% *Sb*. Stromausbeute: 25%.

Verwendung des Antimons. Das Antimonmetall findet als solches wegen seiner Sprödigkeit nur eine beschränkte technische Verwendung. Es wird im pulverförmigen Zustande dazu benutzt, Gegenständen aus Papiermaché oder Ton eine stahlgraue Politur zu verleihen. Infolge seiner Eigenschaft, bei Zusatz zu anderen Metallen diese zu härten und bei gewöhnlicher Temperatur selbst keiner Oxydation unterworfen zu sein, sind jedoch seine Legierungen von großer Bedeutung. Es hat sich dabei gezeigt, daß es in dieser Beziehung durch ein wohlfeileres Metall nicht zu ersetzen ist. Die wichtigsten dieser Legierungen sind die Blei-Antimon- und Zinn-Antimon-Legierungen, insbesondere Hartblei, die unter Blei- bzw. Zinnlegierungen eingehend besprochen werden.

Die Verwendung des Antimons zur Herstellung von Farben und Verbindungen wird unter Antimonverbindungen behandelt.

Statistik. Die statistischen Quellen für die Antimonproduktion sind unsicher. Zum Teil sind nur die Exportziffern verfügbar, wobei häufig jegliche Angabe fehlt, ob es sich um Regulus oder Crudum handelt. Dazu fehlt oft die Angabe der Mengen, welche direkt auf Hartblei verarbeitet werden. Die englische Produktion fehlt ganz. Was an Zahlen seit 1911 verfügbar war, ist in nachfolgender Tabelle zusammengetragen, wobei zu beachten ist, daß die Produktion von Antimonerz nicht immer mit der Gewinnung von Metall in Einklang zu stehen braucht, sondern daß letztere größer ist, weil ein Teil der *Sb*-Legierungen aus Zwischenprodukten der Bleiverhüttung stammt und nicht aus eigentlichen *Sb*-Erzen erzeugt wird.

China ist das wichtigste Produktionsland für Antimon. Es erzeugte im Jahre 1925 ungefähr 17 000 *t* Regulus, 3140 *t* Crudum und 1980 *t* Oxyd und ist in der Lage, seine Produktion noch wesentlich zu steigern. Die Vorräte in der Provinz Hunan allein belaufen sich auf ungefähr 2 000 000 *t*; außerdem befinden sich bedeutende Lager in den Provinzen Yunan, Kwei Chow, Szechuan, Kwangsi und Kwang Tung. Die Produktion des Jahres 1925 stammte aus folgenden Distrikten: 1. Sinkwa mit den berühmten Sikwangshan-Gruben. 2. Yi Yang (Pang-He Gruben). 3. Yuen Ling (Shuan-Lee-Gruben). 4. Anhwa (Tunghsin-Gruben). 5. Tung An.

Das Erz der Sikwangshan-Gruben ist bei weitem das reichste und enthält durchschnittlich 2% *Sb*. Die Erze von Yuen Ling, Anhwa und Tungan haben durchschnittlich 58% *Sb* und das on Yi Yang ungefähr 25% *Sb*. Die Sikwangshan-Gruben sind von allen die wichtigsten und sind durch natürliche Verhältnisse sehr begünstigt. Der Bergbau ist ein einfacher Tagebau, bei dem kein Pumpen von Wasser notwendig ist. Die Lager von Yi Yang sind zwar auch sehr beträchtlich, aber sie leiden unter Wasserschwierigkeiten und müssen unter Tag abgebaut werden. Die übrigen Distrikte Yuen Ling, Anhwa und Tung An haben damit nicht zu kämpfen; sie leiden vielmehr unter schwierigen Transportverhältnissen.

Nächst China ist Bolivien das wichtigste Produktionsland für Antimon. In Bolivien ist das Erz ein hochhaltiger Antimonglanz mit 62–70% *Sb*, der sich in 60–90 *cm* breiten Gängen in paläozoischen Schichten vorfindet. In den Provinzen Potosi und Lapaz sind 120 Gruben fast über das ganze Hochland verstreut. Die Produktion ist wegen der schwierigen Transportverhältnisse stark

von der Marktlage abhängig. So erreichte sie im Jahre 1916 ihr Maximum mit 28 000 *t*, um ein paar Jahre später auf einen ganz unbedeutenden Betrag zu sinken. Im Jahre 1925 war sie wieder ganz erheblich und betrug 3146 *t* exportiertes Erz. Die bolivianischen Gruben sind in der Hand der Besitzer der Zinn- und Silberminen, welche ihr Augenmerk ganz auf die Ausbeutung dieser viel ertragreicheren Minen richten und die Förderung von Antimonerz nur nebenbei betreiben. Dazu kommt der Mangel an Brennstoff, der eine Verhüttung an Ort und Stelle unmöglich macht. Das Erz muß auf Lamas in Säcken zu 23–45 *ℓℓ* 30–35 engl. Meilen weit zur Bahn getragen werden, um dann 280–370 Meilen bis zum Hafen transportiert zu werden, von wo es hauptsächlich nach Deutschland, England und den Vereinigten Staaten verschifft wird.

In Europa ist Frankreich der größte Antimonproduzent. Den hohen Antimonverbrauch während des Riffeldzuges war es allerdings nicht imstande zu decken, sondern es mußte im Jahre 1925 1780 *t* aus China einführen. Die französische Regierung bewilligte der SOCIÉTÉ DES MINES ET FONDERIES D'ANTIMOINE in Massac, Cantal, zwei neue Konzessionen für die Gewinnung von Antimon, eine im Departement Haute Loire, die andere im Departement Cantal, ohne daß es bislang dort zu einer bedeutenden Produktion gekommen wäre.

Deutschland und die Vereinigten Staaten erzeugen fast nur Hartblei.

Der Antimonmarkt befindet sich praktisch in wenigen Händen, so daß die Preisbestimmung ganz willkürlich gehandhabt wird; in Europa wird er von der Firma COOKSON & Co., London, beherrscht.

Durchschnittspreise von Regulus für 100 *kg* in Dollar:

1912	19,65
1913	19,26
1914	23,70
1915	65,45
1916	55,80
1917	42,40
1918	27,80
1919	18,10
1920	18,74
1921	10,95
1922	12,10
1923	17,43
1924	23,95
1925	38,86

Literatur: BEYSCHLAG, KRUSCH, VOGT, Lagerstättenlehre II. Stuttgart 1913. – RICHARD BECK, Lehre von den Erzlagerstätten. Berlin 1909. – Mitteilungen des Chemiker-Fachausschusses der Gesellschaft Deutscher Metallh. und Bergleute. Berlin 1924. – KARL SCHNABEL, Handbuch der Metallhüttenkunde. Berlin 1904. – BORCHERS, Zinn, Wismut, Antimon. Halle 1924. – CHUNG-YU-WANG, Antimony. London, Grissin & Co. – J. SCHEINHÜTTE, Antimon in Hunan. *Metall u. Erz*

Weltproduktion von Antimon (pro Jahr in Tonnen)[1].

	1912	1913	1914	1915	1916	1917	1918	1919	1920	1921	1922	1923	1924	1925
China[2]	10 800	13 032	19 647	23 357	42 800	28 759	15 635	7 767	13 109	14 752	14 316	14 244	13 168	19 040
Bolivien[2]	40	30	102	9 859	15 077	12 860	4 770	105	588	336	185	312	751	1 850
Mexiko	3 500	2 340	1 570	200	829	2 647	3 269	628	1 572	45	457	490	775	1 399
Algerien[2]	940	180	320	2 740	8 940	4 550	2 218	723	1 000	103	530	500	236	880
Frankreich	2 290	5 170	540	893	2 430	2 354	1 634	990	1 413	1 118	814	437	873	795
Kleinasien	270	240	–	42	–	–	400	400	400	400	400	400	400	400
Jugoslawien	300	250	–	–	–	725	–	–	831	600	160	–	410	350
Viktoria	580	960	890	1 300	1 320	1 004	576	580	375	150	730	421	163	288
Italien	310	360	138	720	4 334	960	404	10	187	40	183	271	465	70
Indochina	110	–	–	160	642	600	–	–	–	–	–	–	–	50
Vereinigte Staaten	–	–	–	1 760	1 420	310	45	–	–	–	4	9	33	33
Canada	–	–	–	381	272	87	7	14	–	–	–	–	–	32
Ungarn	1 350	1 038	–	–	–	444	–	77	314	–	67	643	348	–
Deutschland	–	–	–	700	–	–	–	–	644	–	–	–	–	–
Japan	70	30	32	180	280	8	41	1	–	–	–	–	–	–
Peru	–	–	–	260	930	450	160	33	6	7	–	–	–	–
Weltproduktion	20 800	21 400	24 400	43 222	81 634	56 960	29 400	11 391	19 748	17 592	18 624	17 809	17 653	25 227

[1] Aufgestellt von Survey, ergänzt durch amtliche Berichte. Die Zahlen geben den Metallgehalt der Erze in Tonnen an. – [2] Exportziffern.

18, 349 [1921]. — LISSNER und EICHELTER, Über die Verhüttung von Antimonerzen in Krupanj. *Metall u. Erz* **19**, 373, 399 [1922]. — GLATZEL, Vorkommen, Gewinnung, Verhüttung von Antimonerzen in Hunan (China). *Metall u. Erz* 22, 123 [1925].
E. Greulich (*Bahlsen* †).

Antimonverbindungen. Hier sind die anorganischen Verbindungen des Antimons, soweit sie ein technisches Interesse haben, abgehandelt worden. Die organischen Antimonsalze sind unter den betreffenden Säuren beschrieben, also z. B. Antimonlactate unter Milchsäure, Antimonoxalat unter Oxalsäure, Brechweinstein unter Weinsäure.

Alle Antimonsalze, die man durch Lösen von Antimontrioxyd in Mineralsäure erhält, werden durch Wasser leicht zersetzt und in basische Salze verwandelt. Beständig sind organische Salze und einige wichtige Doppelsalze. Durch *konz.* Salzsäure z. B. wird das Trioxyd gelöst unter Bildung von Antimontrichlorid, $SbCl_3$. Dieses Trichlorid läßt sich ohne Zersetzung in sehr wenig Wasser lösen, und, über Schwefelsäure aufbewahrt, krystallisiert diese Lösung; fügt man aber der kalten Lösung etwas mehr Wasser zu, so scheidet sich bald ein reichlicher weißer Niederschlag eines Oxychlorids aus: $SbCl_3 + H_2O = SbOCl + 2\,HCl$. Bei Anwesenheit von viel Wasser entsteht neben dem Oxychlorid noch Oxyd, durch Kochen mit sehr viel Wasser schließlich nur Antimonoxyd: $2\,SbCl_3 + 3\,H_2O = Sb_2O_3 + 6\,HCl$. Die Zusammensetzung der gefällten Oxychloride schwankt also, je nachdem mehr oder weniger Wasser in Reaktion getreten ist. Die Nitrate, Phosphate, Sulfate verhalten sich ähnlich. Große Verdünnung und Wärme begünstigen stets die Hydrolyse.

1. Antimonchloride. *a)* Antimontrichlorid, $SbCl_3$ (Spießglanzbutter), *Schmelzp.* 73°, *Kp* 223°; Kp_{23} 113,5°; D^{26} 3,064, wurde von BASILIUS VALENTINUS zuerst dargestellt und Butyrum antimonii genannt. Es bildet eine weiße krystallinische Masse, löslich in Schwefelkohlenstoff, Aceton und Alkohol. Es ist stark ätzend und zieht an der Luft begierig Wasser an unter Bildung einer butterähnlichen Masse (Antimonbutter). Durch viel Wasser wird es erst in Algarotpulver (s. u.) und dann in Antimonoxyd verwandelt.

Man stellt Antimontrichlorid gewöhnlich durch Behandlung von metallischem Antimon mit Chlor dar. Die Reaktion läßt sich leicht regeln, wenn man dem zu verarbeitenden Antimon von vornherein etwas geschmolzenes Antimontrichlorid zufügt (O. C. RALSTON, *A. P.* 1 384 918) oder wenn man sie bei Gegenwart einer hinreichenden Menge *konz.* Salzsäure vor sich gehen läßt (C. S. WILLIAMS, *A. P.* 1 425 565). Ferner gewinnt man die Verbindung durch Lösen von Antimontrioxyd in *konz.* Salzsäure (bei Gegenwart von Spuren Salpetersäure, wodurch die Auflösung wesentlich erleichtert wird), Abdampfen des überschüssigen Wassers und der Säure und Destillation des Rückstandes.

Man kann auch vom natürlich vorkommenden Schwefelantimon ausgehen und dieses derart mit Salzsäure behandeln, daß nicht alles Schwefelantimon zersetzt wird, wodurch ein arsenfreies Präparat erhalten werden soll.

100 Tl. gepulverter Grauspießglanz werden mit 500 Tl. roher Salzsäure übergossen und gelinde erwärmt, wobei unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff fast völlige Lösung eintritt. Hierauf wird über Glaswolle oder Asbest vom Schwefel und der Gangart abfiltriert, auf dem Wasserbade eingedampft, ev. von ausgeschiedenem Bleichlorid abermals filtriert und die Lauge nach Hinzugabe von wenig gepulvertem Antimon destilliert. Zuerst geht Salzsäure über, dann steigt die Temperatur rasch auf 223°, wobei farbloses Antimontrichlorid übergeht, das alsbald krystallinisch erstarrt. Leitet man in eine Mischung von Grauspießglanzerz mit Salzsäure Chlor ein, so erhält man neben Antimontrichlorid freien Schwefel (*I. G.*, *D. R. P.* 430 614).

Nach einem Verfahren der RHENANIA, VEREIN CHEMISCHER FABRIKEN AKT.-GES., *D. R. P.* 406 673, behandelt man Grauspießglanzerz mit einer unzureichenden Menge Chlor und destilliert das entstandene Antimontrichlorid ab. Aus dem Rückstand kann man dann den gesamten Schwefel mit einem geeigneten Lösungsmittel extrahieren. Antimonbutter wird einfacher gewonnen durch Versetzen der *konz.*, stark eingeengten Lösung von Grauspießglanz in Salzsäure mit so viel verdünnter

Salzsäure, daß das *spez. Gew.* 1,34—1,36 beträgt; das Präparat enthält annähernd 33,3% Antimontrichlorid und dient, gemischt mit 10% Olivenöl, zum Brünieren von Eisenwaren, namentlich Gewehrläufen. Ferner braucht man Antimontrichlorid, um Messing violett, Aluminium-, Zink- und Zinngeräte schwarz zu färben. Im Gemisch mit anderen Stoffen ist es als Flammenschutzmittel vorgeschlagen worden (A. ARENT, *A. P.* 1 388 824—1 388 828).

b) Antimonoxychlorid, Algarotpulver, $SbOCl$, führt seinen Namen nach einem italienischen Arzt VIKTOR ALGAROTUS, der es als Abführungsmittel verwendete. Es bildet ein weißes, amorphes Pulver oder feine glänzende Nadeln, die in Salzsäure und Weinsäure löslich sind.

Für seine Herstellung übergießt man Antimontrichlorid mit der 30fachen Menge kalten Wassers, trennt durch Dekantation und wäscht mit wenig Wasser, bis die überstehende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagiert und mit Ferrocyankalium kein Eisen mehr nachweisbar ist. An Stelle des reinen Antimontrichlorids kann auch die filtrierte Lösung von Grauspießglanz in Salzsäure benutzt werden. Antimonoxychlorid ist das beste Material zur Herstellung reiner Antimonverbindungen. Es wurde früher als weiße Mineralfarbe gebraucht, dürfte aber infolge seines hohen Preises und seiner geringen Deckkraft hierfür nicht mehr benutzt werden. Dagegen findet ein Gemisch mit Berlinerblau als Antimonblau noch geringfügige Verwendung.

c) Antimonpentachlorid, $SbCl_5$, ist eine an der Luft rauchende, farblose oder gelbliche Flüssigkeit, die bei starkem Abkühlen zu einer festen Masse erstarrt, welche bei -6^0 wieder schmilzt, schwerer als Wasser ist und beim Erhitzen sich schon bei 140° in Chlor und Antimontrichlorid zersetzt, aber im Vakuum unzersetzt siedet. Kp_{14} 68°, D^{20} 2,346. Antimonpentachlorid bildet sich unter Feuererscheinung bei der Einwirkung von Chlor auf Antimonmetall; das Chlor muß im Überschuß eingeleitet werden, da sonst nur Trichlorid entsteht. Zweckmäßiger wird die Verbindung aber durch Einleiten der berechneten Menge von trockenem Chlor (15,5 Tl.) in verflüssigtes Antimontrichlorid (50 Tl.) hergestellt.

Antimonpentachlorid zerfällt leicht in Trichlorid und Chlor und kann daher für organische Substanzen als Chlorierungsmittel oder Chlorüberträger Verwendung finden, so zur Herstellung von Acetylentetrachlorid, 2,5-Dichlor-benzaldehyd, Flavanthren, Tetrachlorkohlenstoff, zum Chlorieren von Methan (HOLZVERKOHLUNGS-INDUSTRIE A.-G., *E. P.* 195 345 [1922]) u. s. w.

2. *Antimonfluoride.* Antimontrifluorid, SbF_3, Kp 292°; $D^{20,9}$ 4,379, kann aus Antimontrioxyd und Flußsäure erhalten werden; die Lösung wird bei etwa 70 bis 90° langsam verdampft, wobei sich tafelförmige, zerfließliche Krystalle oder Oktaeder absetzen; bei raschem Abdampfen erhält man Prismen und mit Flußsäure im Überschuß kleine glänzende Krystalle. Antimonfluorid ist in kaltem Wasser ohne Zersetzung löslich im Gegensatze zu den Chloriden, Bromiden und Jodiden, welche äußerst leicht hydrolytisch gespalten werden.

Technisch sehr wichtig sind die Doppelsalze, welche das Antimonfluorid mit verschiedenen Ammonium- und Alkalisalzen bildet und welche an Stelle des teuren Brechweinsteins in der Färberei und Druckerei zum Fixieren des Gerbstoffes (Tannin) auf der Baumwolle in ausgedehntem Maße Verwendung finden. Diese Doppelsalze können nach den Verfahren von E. DE HAËN in Seelze vor Hannover (*D. R. P.* 45222, 45224 [1887]) hergestellt werden. Zur *konz.* wässerigen Lösung von Antimonoxyd in Flußsäure werden die entsprechend notwendigen Mengen der vorher gelösten Alkali- oder Ammoniumchloride oder -sulfate zugefügt und die Lösung so weit eingedampft, daß nach dem Erkalten Krystalle ausschießen. Doppelsalze des Antimonfluorids mit Alkalisulfaten können auch nach den Angaben des *D. R. P.* 53618 von O. FRÖHLICH direkt aus Antimonerz dargestellt werden. Jedoch dürfte dieses Verfahren nicht sehr rationell sein.

$SbF_3 \cdot NaCl$ bildet kleine Nadeln. Das Salz findet in der Färberei und Druckerei Verwendung; mit Dinitrophenol zusammen ist es zur Holzimprägnierung vorgeschlagen worden (A. BECKER, *Ö. P.* 91990 [1921]).

$SbF_3 \cdot (NH_4)_2SO_4$ krystallisiert sehr leicht in Formen des hexagonalen Systems und wird selbst beim Krystallisieren aus nicht ganz reinen Mutterlaugen als vollkommen reine Verbindung erhalten. Im Wasser ist dieses Salz aus der ganzen Gruppe am leichtesten löslich; bei 24° löst 1 Tl. Wasser 1,4 Tl. Salz und 15 Tl. bei Siedetemperatur. Dieses Doppelsalz von Antimonfluorid und Ammoniumsulfat wurde im Jahre 1887 von der Firma E. DE HAËN unter dem Namen Antimonsalz als Brechweinsteinersatz für die Färberei in den Handel gebracht. Sein Antimongehalt entspricht 47% Antimonoxyd.

Einen noch höheren Gehalt an Antimonoxyd (66%) hat das Doppelantimonfluorid der Firma R. KOEPP & Co. in Oestrich. Es hat die Zusammensetzung $SbF_3 \cdot NaF$ und bildet leichtlösliche Krystalle. Es wird wahrscheinlich aus Antimonfluorid und Natriumfluorid hergestellt.

Ihm nahe verwandt ist das Patentsalz von A. v. RAAD in Pfersee bei Augsburg, das ein Antimonammoniumfluorid darstellt mit 77% Antimonoxyd. Es wird wahrscheinlich nach dem *D. R. P.* 50281 von A. v. RAAD und G. HAUSER unter Verwendung von Alkaliphosphaten hergestellt. Entsprechend der Gleichung

$$(NH_4)_2HPO_4 + 26\,HF + 4\,Sb_2O_3 = 2\,(4\,SbF_3 \cdot NH_4F) + 12\,H_2O + H_3PO_4$$

werden zur Gewinnung des Doppelsalzes 132 Tl. 2basisches Ammoniumphosphat in 1040 Tl. 50%iger Fluorwasserstoffsäure gelöst und 1166 Tl. Antimonoxyd eingetragen. Beim Erkalten der Lösung beginnt sofort die Krystallisation, und durch Eindampfen können weitere Mengen gewonnen werden. Durch Umkrystallisieren des Salzes aus Wasser erhält man farblose, wohlausgebildete, luftbeständige Krystalle von der Formel $4\,SbF_3 \cdot NH_4F$. 3 Tl. des Salzes lösen sich in 2 Tl. Wasser von gewöhnlicher Temperatur ohne jede Ausscheidung. Über die Verwertung der bei der Gewinnung dieses Salzes abfallenden Mutterlaugen zur Herstellung von Doppelsalzen mit Natriumsulfat vgl. *D. R. P.* 85626 von v. RAAD. Des ferneren gehen unter dem Namen Antimondoppelfluoride auch saure Antimonfluoride, z. B. $SbF_3 \cdot HF$. Alle diese Fluor-Antimon-Präparate bleiben beim Verdünnen mit Wasser klar, können aber wegen ihres Fluorgehaltes nicht in gläsernen oder irdenen, sondern nur in Holz- oder Kupfergefäßen verwendet werden.

3. Antimonlactate s. Milchsäure.

4. Antimonoxalate s. Oxalsäure.

5. Antimonoxyde. Antimon bildet mit Sauerstoff drei verschiedene Oxyde: ein Trioxyd Sb_2O_3, bzw. Antimonsesquioxyd, welches sich vom 3wertigen Antimon ableitet, mit hauptsächlich basischen Eigenschaften; ein Pentoxyd, Sb_2O_5, welches sich vom 5wertigen Metall ableitet und mehr den Charakter eines Säureanhydrids besitzt; zwischen Tri- und Pentoxyd gibt es ein Antimontetroxyd, welches wegen seiner völligen Indifferenz als antimonsaures Antimon aufgefaßt werden kann.

Trioxyd und Tetroxyd können direkt durch Rösten des Metalls oder des Sulfids erhalten werden, das erste bei möglichst geringem Luftzug, das andere durch starke Luftzufuhr; Pentoxyd dagegen wird indirekt aus Antimoniaten erzeugt.

a) Antimontrioxyd, Sb_2O_3, Antimonoxyd, Antimonigsäureanhydrid. Man findet es in der Natur in Form orthorhombischer Prismen als Weißspießglanzerz oder auch als reguläre Oktaeder (Senarmontit), hauptsächlich in Nordafrika. Wird Antimonmetall in einem Porzellanrohr unter langsamer Luftzufuhr geglüht, so kann man die Entstehung der beiden Modifikationen beobachten; das prismatische Antimonoxyd findet sich unweit der erhitzten Stelle, während das oktaedrische Oxyd sich weiter an den kühleren Stellen des Rohres absetzt. Das Handelsprodukt ist ein weißes, krystallinisches Pulver. Beim Erhitzen wird es gelb, beim Abkühlen wieder weiß,

D 5,2—5,8. Es löst sich sowohl in Säuren (Salzsäure, Salpetersäure, Weinsäure) wie auch in Alkalien. unter Salzbildung.

Röstet man Trisulfid bei möglichst geringem Luftzug, so bildet sich Antimontrioxyd unter Entwicklung von Schwefligsäureanhydrid:

$$Sb_2S_3 + 9\,O = Sb_2O_3 + 3\,SO_2.$$

Mit überhitztem Wasserdampf verwandelt sich ebenfalls Trisulfid zu Antimontrioxyd unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff:

$$Sb_2S_3 + 3\,H_2O = Sb_2O_3 + 3\,H_2S.$$

Für die technische Herstellung des Antimontrioxydes hat man die beiden Methoden kombiniert und röstet die Antimonerze bei Gegenwart von Wasserdampf (Näheres s. Antimon). Ein besonders reines Produkt erhält man, wenn man unter die Oberfläche des in einem geschlossenen Gefäß befindlichen, geschmolzenen Antimons ein oxydierendes Gas (Luft) bläst. Das übergehende Trioxyd wird in einer Kammer gesammelt (A. GERMOT, *D. R. P.* 406 224).

Antimontrioxyd wird aber auch aus Antimonchlorid (s. d.) auf nassem Wege hergestellt; selbst das durch den Röstprozeß erhaltene Oxyd wird für gewisse Verwendungszwecke noch in Salzsäure gelöst und mit Wasser ausgefällt, wobei ein arsenfreies Produkt entsteht. Zu diesem Zwecke wird die noch heiße *konz.* Antimontrichloridlösung in viel Wasser gegeben, bis zur annähernden Neutralisation durch Dekantation mit Wasser ausgewaschen, die letzten Säureanteile mit Soda abgestumpft, abermals gewaschen und filtriert. Bei dieser Behandlung geht etwa noch vorhandenes Arsentrioxyd als arsenigsaures Natrium in Lösung. Ein anderes geeignetes Ausgangsmaterial ist das Antimonsulfat (s. d), das auf ähnliche Weise in Antimonoxyd verwandelt wird.

Antimontrioxyd dient hauptsächlich zur Fabrikation des Brechweinsteins und seiner Ersatzprodukte. Es ist als Anstrichfarbe und als Bleiweißersatz vorgeschlagen worden, findet hierfür aber anscheinend keine Anwendung, trotzdem seine Eignung für diesen Zweck gerühmt wird (H. E. CLARKE, *C.* **1924**, I, 2637). Es dient als Zinnoxydersatz zur Herstellung von weißen getrübten Emaillen, zwar nicht für Kochgeschirre, sondern für Gußemaillen im allgemeinen (s. z. B. R. RICKMANN, *Sprechsaal* **45**, 115 [1912]; STALEY, *Keram. Rdsch.* **28**, 411, 425, 460 [1920]). Man verwendet es ferner bei der Erzeugung eines metallischen Überzuges von Antimon auf Eisen, Stahl, Kupfer, Nickel u. s. w.

Unter dem Namen Spießglanz oder Antimonglas versteht man ein geschmolzenes Antimonoxyd, das etwa 6% Schwefelantimon enthält und früher zur Herstellung von Brechweinstein diente.

b) Antimontetroxyd, Sb_2O_4, antimonsaures Antimonoxyd, ist ein weißes, weder flüchtiges, noch schmelzbares Pulver und entsteht beim Rösten des Antimontrisulfids unter reichlicher Luftzufuhr (s. Antimon). Es bildet den Hauptbestandteil der „Spießglanzasche"; *D* 4,07.

c) Antimonpentoxyd, Sb_2O_5. Dieses Anhydrid entsteht als blaßgelbes Pulver (*D* 5,6) durch Oxydation von Antimonmetall mit *konz.* Salpetersäure von 44° *Bé* und gelindes Glühen der dabei entstandenen Antimonsäure in eisernen Retorten. Man darf nicht zu stark glühen, da sich sonst das Pentoxyd zersetzt und unter Sauerstoffabgabe in das Tetroxyd übergeht. Beim Verschmelzen mit Alkalicarbonaten entwickelt es Kohlendioxyd unter Bildung von Antimoniaten, aus denen mit Säuren Antimonsäure ausgefällt wird. Über Verwendung des Antimonpentoxyds bei der Vulkanisation des Kautschuks s. *Bayer, D. R. P.* 326 819.

6. Antimonsalz s. Antimonfluorid.

7. Antimonsäuren. Vom 5wertigen Antimonmetall lassen sich 3 Antimonsäuren ableiten:

H_3SbO_4	$H_4Sb_2O_7$	$HSbO_3$
Ortho-	Pyro-	Meta-antimonsäure.

Die Orthoantimonsäure kann durch Einwirken von Wasser auf Antimonpentachlorid erhalten werden; sie spaltet sehr leicht Wasser ab und geht in die stabilere Metaantimonsäure über. Durch gelindes Erhitzen bei 100° entsteht Pyroantimonsäure, bei 175° ist die Umwandlung quantitativ. Bei 275° würde nur noch das Anhydrid oder Antimonpentoxyd vorhanden sein. Durch Säure werden alle antimonsauren Salze unter Ausscheidung von amorpher Antimonsäure zersetzt; nach dem Waschen und Trocknen der freien Säure hat man in den meisten Fällen die Metaantimonsäure in Händen. Metaantimonsäure bildet ein blaßgelbes Pulver, ist in Wasser praktisch unlöslich und kann durch Einwirkung von Königswasser (mit Salpetersäure im Überschuß) auf Antimonmetall erhalten werden. Von den Salzen hat das Kaliumpyroantimoniat ein gewisses Interesse. Es wird durch Verschmelzen von Antimonpentoxyd mit überschüssigem Kaliumhydroxyd hergestellt. Löst man die Schmelze, in der jedenfalls das Trimetallsalz der Orthoantimonsäure enthalten ist, in wenig Wasser und läßt krystallisieren, so bilden sich warzenförmige zerfließliche Krystalle von Kaliumpyroantimoniat $K_4Sb_2O_7$. Durch viel kaltes Wasser, rascher durch kurzes Kochen mit wenig Wasser, verwandelt es sich allmählich in das körnige saure Kaliumpyroantimoniat $K_2H_2Sb_2O_7 + 6 H_2O$. Das Salz löst sich in Wasser schwierig und dient zum Nachweis von Natriumsalzen, mit denen es einen sehr schwer löslichen Niederschlag ($Na_2H_2Sb_2O_7$) gibt.

Des ferneren ist das Natriummetaantimoniat zu erwähnen, das ein in Wasser fast unlösliches Salz bildet, welches als weißes Trübungsmittel für Glas, Emaille u. dgl. unter dem Namen Leukonin (R. RICKMANN, *Sprechsaal* 8, 115 [1912]; *D. R. P.* 134 774, 244 880) eingeführt worden ist. Dem gleichen Zweck dienen die Metaantimoniate der Erdalkalien (R. RICKMANN, *D. R. P.* 299 344).

Über Verwendung antimonsaurer Salze der Alkalien und alkalischen Erden zu Belichtungssätzen s. O. HEMPEL, *D. R. P.* 373 100.

Während die Salze, die sich vom 3wertigen Antimon ableiten, wie Brechweinstein, giftig sind, sollen die vom 5wertigen Antimon herrührenden Säuren nebst ihren Alkaliverbindungen, wie Kaliumpyroantimoniat, Leukonin, ungiftig und für die Herstellung weißer Kochgeschirremaille brauchbar sein.

Ein technisch wichtiges Salz der Antimonsäure ist das antimonsaure Blei, das unter dem Namen Neapelgelb für die Darstellung von Porzellanschmelzfarben und als Unterglasurfarbe für Kalksteingut angewendet wird. Es ist wahrscheinlich ein wasserfreies Bleitriantimoniat und wird durch Glühen von Brechweinstein (1 Tl.), Bleinitrat (2 Tl.) und Kochsalz (4 Tl.) dargestellt. Kochsalz wird nachträglich durch mehrmaliges Waschen entfernt. Brechweinstein kann durch Antimonoxyd ersetzt werden; durch geringe Zusätze von Tonerdehydrat lassen sich hellere Töne erzielen; ein Teil des Bleis kann auch durch Wismut ersetzt werden. Es kann auch aus essigsaurem Bleioxyd und metaantimonsaurem Kalium als weißer Niederschlag gewonnen werden, welcher beim Glühen die schöne gelbe Farbe annimmt. Neapelgelb zeichnet sich durch große Widerstandsfähigkeit aus, weshalb es als keramische Farbe eigentlich unentbehrlich ist. Es kann auch als Malerfarbe verwendet werden, hat aber hierfür gegenüber den zahlreichen Chromgelbs, den Ockerarten und dem Cadmiumgelb keine wesentliche Bedeutung.

8. *Antimonsulfat*, $Sb_2(SO_4)_3$, oder Normalsulfat entsteht, wenn man Antimontrioxyd, -oxychlorid oder -trisulfid in heißer *konz.* Schwefelsäure löst. Die überschüssige Säure kann abgedampft werden, worauf das Sulfat beim Erkalten in kleinen Prismen krystallisiert oder als krystallinische Masse erstarrt.

$$Sb_2S_3 + 12 H_2SO_4 = Sb_2(SO_4)_3 + 12 SO_2 + 12 H_2O$$

Dieses letztere Verfahren kann zweckmäßig auch zum Aufschließen von Grauspießglanz benutzt werden, da das Antimonsulfat mit viel heißem Wasser unter Abscheidung basischer Sulfate zersetzt wird. Jedoch verläuft der Aufschluß von Schwefelantimon vermittels *konz.* Schwefelsäure mit Schwierigkeiten. Nach METZL (*Ztschr. anorgan. Chem.* 48, 144, 153 [1906], *D. R. P.* 161 776) gelingt es durch fortgesetztes Erhitzen von Antimontrisulfid mit *konz.* Schwefelsäure selbst auf Temperaturen von 300° nicht, vollständige Umwandlung in Sulfat zu erzielen. METZL setzt deshalb der Schwefelsäure Alkali- oder Ammoniumsulfat zu, wodurch infolge Bildung von Doppelsulfaten, die leichter

als Antimonsulfat löslich sind, z. B. von $K_2SO_4 \cdot Sb_2(SO_4)_3$, bereits bei 130–135° und selbst bei Verwendung von verdünnter Schwefelsäure ein vollständiger Aufschluß erzielt werden soll.

Nach dem *D. R. P.* 256 802 von *Bayer* gelingt aber der Aufschluß von Antimonsulfid bereits in der Kälte, wenn man hierzu rauchende Schwefelsäure angewendet hat. Die Umsetzung wird zweckmäßig in einem mit Rührwerk versehenen Druckkessel vorgenommen, wobei man auf 1 Tl. fein gepulvertes Antimonium crudum 4,5–5 Tl. Oleum von 20% SO_3 benutzt. Unter starker Erhitzung entwickelt sich schweflige Säure, die nach beendigter Umsetzung abgelassen wird. *G. Cohn* (*C. Baezner*).

9. ***Antimonsulfide.*** Antimon bildet 2 Sulfide, das Trisulfid Sb_2S_3 und das Pentasulfid Sb_2S_5. Die Existenz von reinem Pentasulfid ist nicht unbestritten; vgl. darüber F. KIRCHHOF, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **112**, 67 [1920]; D. A. SHIRK und N. R. WILSON, Caoutchouc et Guttapercha **19**, 11558, 11605 [1922]; D. F. TWISS, *Journ. Soc. chem. Ind.* **41**, T, 171 [1922].

a) Antimontrisulfid, Sb_2S_3, besitzt je nach seiner Bildungsweise verschiedene Eigenschaften. Das Naturprodukt, der Grauspießglanz, bildet graue bis schwarze, strahlig-krystallinische Massen. Das durch Seigern aus ihm gewonnene Antimonium crudum sieht ähnlich aus, krystallisiert aber auch in rhombischen Prismen. Das Handelsprodukt ist sehr rein. Es enthält bis 97% Sb_2S_3. Bringt man erhitztes Antimonium crudum in kaltes Wasser, so entsteht beim Verreiben amorphes rotbraunes Trisulfid. Antimontrisulfid verbrennt leicht beim Erhitzen an der Luft. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in starken Säuren. Es ist das Ausgangsmaterial für Antimon und dessen Verbindungen. Man braucht es zur Herstellung von Zündmassen und Anstrichmassen für Zündhölzer, zur Erzeugung von weißem Licht in der Feuerwerkerei, zum Anstreichen von Schiffen, bei der Herstellung von Rubinglas, von Bädern für galvanische Erzeugung von Antimonüberzügen, von Mitteln zur Schädlingsbekämpfung.

Amorphes Trisulfid, auf chemischem Wege hergestellt, ist orange bis gelb gefärbt. Durch Erhitzen oder längeres Erwärmen mit verdünnter Salzsäure geht es in die schwarze, krystallisierte Modifikation über. Chemisch verhält es sich dieser gleich. Die Verbindung entsteht beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine saure Lösung von Antimontrichlorid als orangeroter Niederschlag. In Alkalilauge löst er sich unter Bildung von Salzen auf:

$$2\,Sb_2S_3 + 4\,KOH = SbO \cdot OK + 3\,SbS \cdot SK + 2\,H_2O.$$

Säuren scheiden aus dieser Lösung, u. zw. ohne Entwicklung von Schwefelwasserstoff, wieder Antimontrisulfid ab. Von Schwefelalkalien wird Antimontrisulfid zu sog. Sulfoantimoniten gelöst:

$$Sb_2S_3 + 3\,Na_2S = 2\,Sb\,(SNa)_3.$$

Diese Lösungen werden von Säuren unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Fällung von Antimontrisulfid zersetzt:

$$2\,Sb\,(SNa)_3 + 6\,HCl = Sb_2S_3 + 6\,NaCl + 3\,H_2S.$$

Auch beim Kochen mit Natrium- oder Kaliumcarbonatlösung geht Antimontrisulfid in Lösung; doch scheidet es sich beim Erkalten als rotbraunes Pulver wieder ab (früherer „Kermes minerale“ oder „Karthäuser Pulver“). In warmem Ammoniakwasser ist das Trisulfid unlöslich.

Antimonzinnober, $Sb_2O_3 \cdot 2\,Sb_2S_3$, ist ein feurigrotes Pulver, das als Malerfarbe noch hier und da Verwendung findet. Es ist luft- und lichtbeständig; doch stört seine große Empfindlichkeit gegen Säuren und Alkalien bei der Verwendung als Leimfarbe. Man erhält die Verbindung durch Umsetzung von Antimontrichlorid mit Natriumthiosulfat:

$$6\,SbCl_3 + 9\,Na_2S_2O_3 = Sb_2O_3 \cdot 2\,Sb_2S_3 + 12\,SO_2 + 18\,NaCl.$$

Die Reaktion verläuft nur glatt, wenn man überschüssige Mineralsäure durch Zusatz von Alkali bindet (*Bayer*, *D. P. a.* 33699):

Zu einer Lösung von 800 Tl. krystallisiertem Natriumthiosulfat in 2600 Tl. Wasser läßt man unter Rühren 500 Tl. Antimontrichloridlösung (*D* 1,36) und 815 Tl. Natronlauge (*D* 1,236) zufließen und rührt die Mischung 2–3h bei etwa 50–60°. Ausbeute an Antimonzinnober 90–95%.

Nach einem neueren Verfahren erhält man Antimonzinnober auf trocknem Wege durch Behandlung von geschmolzenem Antimontrisulfid mit Schwefelwasserstoff oder Schwefeldioxyd (P. CHAILLAUX, *E. P.* 151 422 [1919]).

b) Antimonpentasulfid, Sb_2S_5, ist ein dunkel- bis orangerotes Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in Alkalien und Schwefelalkalien sowie Alkalicarbonaten. Auch von Salzsäure wird es aufgenommen, nicht aber von Weinsäurelösung. Im Gegensatz zum Antimontrisulfid ist die Verbindung in warmem Ammoniakwasser löslich. Man erhält das Pentasulfid durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine weinsaure, wäßrige Lösung von Antimonpentachlorid oder durch Zersetzung von Alkalithioantimoniaten durch Mineralsäuren, z. B.:

$$2\,SbS\,(SNa)_3 + 6\,HCl = Sb_2S_5 + 6\,NaCl + 3\,H_2S.$$

G. Cohn (*C. Baezner*).

Technische Darstellung der Antimonsulfide.

Im Handel werden jetzt sowohl das Antimonpentasulfid wie das Antimontrisulfid als Goldschwefel bezeichnet.

Das Ausgangsmaterial zur fabrikmäßigen Darstellung des Antimonpentasulfids ist das Natriumthioantimoniat, das sog. SCHLIPPEsche Salz $Na_3SbS_4 + 9\,H_2O$. Man stellt es am besten aus Grauspießglanz, Schwefelnatrium und Schwefel nach folgender Reaktion dar: $Sb_2S_3 + 3\,Na_2S + 2\,S = 2\,Na_3SbS_4$.

In einem eisernen Kessel mit eisernem Kettenrührwerk werden z. B. 1600 *kg* krystallisiertes Schwefelnatrium unter Zusatz von Wasser und allmählicher Zugabe von 135 *kg* gepulvertem Schwefel mit direktem Dampf bis zum Verschwinden des Schwefels erhitzt und dann allmählich 650 *kg* gepulverter Grauspießglanz (98–100% Sb_2S_3) hinzugegeben. Es wird bis zur vollständigen Lösung erhitzt und so viel Wasser unter stetem Rühren zulaufen gelassen, bis die Lösung bei 50–60° etwa 32–34° *Bé* hat. Die heiße Lösung leitet man in eiserne Schiffe, in denen das SCHLIPPEsche Salz in großen, gelblichen Tetraedern auskrystallisiert.

Zur Herstellung eines besonders hellen orangegelben Antimonpentasulfids muß man das SCHLIPPEsche Salz direkt mit Salzsäure zersetzen.

In einem Holzbottich mit hölzernem Rührwerk werden zu einer Mischung von 500–600 *kg* Salzsäure von 20–21° *Bé* und 100 *kg* Wasser unter Umrühren bei gewöhnlicher Temperatur etwa 10 *kg* Seife, 1–2 *kg* Aluminiumsulfat, beides in möglichst wenig Wasser gelöst, und schließlich ganz langsam 230–240 *kg* reine, an der Oberfläche noch nicht zersetzte SCHLIPPEsche Salzkrystalle hinzugegeben.

Auf diese Weise erhält man eine fast gelbe Nuance mit 4–5% freiem, d. h. mit Schwefelkohlenstoff extrahierbarem Schwefel.

Zur Gewinnung von dunkleren orangefarbenen, fast orangeroten Nuancen braucht man nicht von krystallisiertem Salz auszugehen. Man kann durch Variierung der Schwefelnatrium- und Schwefelmengen, die mit dem Grauspießglanz in Reaktion treten, SCHLIPPEsche Salzlösungen herstellen, durch deren Zersetzung man Pentasulfid mit jeder gewünschten Menge freien Schwefels gewinnen kann.

Zersetzt man z. B. eine aus 1000 *kg* $Na_2S \cdot 9\,H_2O$, 84 *kg* Schwefel und 450 *kg* Grauspießglanz hergestellte SCHLIPPEsche Salzlösung von 19–20° *Bé* mit einer Salzsäure von 20° *Bé*, die mit der doppelten Menge Wasser verdünnt ist, so erhält man ein Orange mit etwa 7–8% freiem Schwefel.

Eine aus SCHLIPPEschem Salz mit Wasser hergestellte Lösung von 15° *Bé* bei 16–17° gibt mit einer Salzsäure von 20° *Bé*, die mit der doppelten Menge Wasser verdünnt ist, ein Orange mit 6–7% freiem Schwefel.

Durch Vereinigung beider Verfahren, also Zusatz von SCHLIPPEscher Salzlösung und Krystallen zur Salzsäure, kann man jede Zwischenstufe der orangefarbenen Nuancen herstellen, allerdings immer mit mehr oder weniger freiem Schwefel, der stets über 4% liegt.

Pentasulfide mit bedeutend geringerem Gehalt an freiem Schwefel erhält man nach dem Verfahren der RHENANIA, VEREIN CHEMISCHER FABRIKEN AKT.-GES. *D. P. a.* R 59559), durch Einwirkung von Natriumbisulfitlauge von 38° *Bé* auf SCHLIPPEsche Salzlösung:

$$4\,Na_3SbS_4 + 18\,NaHSO_3 = 2\,Sb_2S_5 + 9\,Na_2S_2O_3 + 6\,Na_2SO_3 + 9\,H_2O.$$

Das Filtrat vom Pentasulfid, das, der Reaktionsgleichung entsprechend, neben Thiosulfat auch Sulfit enthält, wird nach dem Verfahren des *D. R. P.* 370593 in

eine reine Alkalithiosulfatlösung verwandelt, indem man es nach Zusatz einer entsprechenden Menge Natriumbisulfit mit Schwefelwasserstoff behandelt.

Praktisch „schwefelfrei", d. h. frei von extrahierbarem Schwefel, sind nur die nachher zu besprechenden Nuancen des Antimontrisulfids.

Die Zersetzung von SCHLIPPEscher Salzlösung oder von Krystallen findet in etwa 5 m^3 großen, abgedeckten, mit Ableitungsschloten versehenen Holzbottichen, am besten aus Pitchpineholz, statt. Man läßt die Salzlösung aus dem hochstehenden, eisernen Vorratsgefäß zu der in dem Fällungsbottich befindlichen Salzsäure fließen, bis rotes Kongopapier einen deutlichen breiten Wasserstreifen hinter dem Blau nach sich zieht (bei konzentrierteren Säuren ist nämlich kein Wasserstreifen zu beobachten). Auf jeden Fall muß aber die Flüssigkeit nach beendeter Reaktion noch sauer reagieren. Zur Herstellung mancher orangefarbener Nuancen erwärmt man das Gemisch zweckmäßig auf 50—60°. Immer muß man durch Einblasen von Luft den Schwefelwasserstoff möglichst austreiben und mittels eines Gebläses absaugen. Man absorbiert den Schwefelwasserstoff mit Natronlauge oder besser mit Schwefelnatriumlösung. Man erhält dann eine Natriumsulfhydratlösung, die mit einem Gehalt von etwa 13,5% Schwefel in der Gerberei ein Absatzgebiet findet. Behandelt man die Natriumsulfhydratlösung mit einer äquivalenten Menge Natronlauge, so entsteht eine Natriumsulfidlösung, die zur Fabrikation von SCHLIPPEschem Salz dienen kann.

Der Goldschwefel wird in Waschbottiche von 10 m^3 Inhalt eingelassen und 2—3mal mit Wasser dekantiert. Während man das Wasser in die Waschbottiche einläßt, ist das Rührwerk in Bewegung. Dann stellt man es ab und läßt nach dem Absitzen des Goldschwefels das Waschwasser durch seitlich angebrachte Dekantierhähne in geschlossene Kanäle ab. Den Goldschwefel leitet man darauf mit Hilfe von Montejus und Druckluft in mit sehr dichten Tüchern bespannte Filterpressen, in denen er mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Methylorangerötung gewaschen wird. Nun kommt er auf Horden aus Holzstäben, Jute oder Aluminiumblech und wird bei höchstens 80—100° getrocknet. Die von der Firma BENNO SCHILDE, Hersfeld, konstruierten Trockenschränke erweisen sich für diesen Zweck außerordentlich geeignet. Ein etwa 85% Wasser enthaltender Goldschwefel wird z. B. bei 80—100° in 24^h getrocknet. Im allgemeinen stellen vor allem die dunklen Orangesorten harte Massen dar, die in Schlagkreuzmühlen zu feinstem Pulver gemahlen werden.

Auf die *D. R. P.* 345 773 und 358 429 von R. BECKER sei hingewiesen. Man erhält nach dem Verfahren der Patentschriften, vom SCHLIPPEschen Salz ausgehend, einen besonders deckkräftigen und hitzebeständigen Goldschwefel.

Vielfach stellt man auch durch Kochen von Grauspießglanzerz, Kalk und Schwefel mit Wasser das dem Natriumthioantimoniat entsprechende Calciumthioantimoniat $Ca_3(SbS_4)_2 \cdot aq.$ her und zersetzt seine filtrierte Lösung mit Salz- oder Schwefelsäure. Im letzteren Falle erhält man den sog. Gipsgoldschwefel, der neben dem Pentasulfid Calciumsulfat als Gips enthält. Der Gipsgoldschwefel wird vorwiegend in England hergestellt. Man erzielt hochrote Produkte selbst bei 20 bis 40% Gipsgehalt (GIRO' SILVIO, Caoutchouc et Guttapercha **19**, 11640 [1922]). Vgl. A. L. STARK, *A. P.* 1 414 836 [1919], 1 414 837 [1920], 1 415 127 [1921].

Schwieriger als die Herstellung der Orangenuancen ist die der ungleich zahlreicheren Antimontrisulfidsorten, von fast Gelb über Rot bis zum Dunkelrot. Hier spielen ebenso wie bei der Pentasulfidgewinnung Konzentration und Temperatur der Lösungen eine wichtige Rolle. Vor allem ist es zweckmäßig, nicht zu große Ansätze zu machen. Im Prinzip besteht das Verfahren darin, zu einer leimhaltigen Thiosulfatlösung möglichst rasch unter Rühren eine Antimontrichloridlösung zuzugeben. Man rührt bis zur Beendigung der Reaktion oder überläßt nach gründlichem Mischen die Flüssigkeit sich selbst.

Man löst z. B. in einem Holzbottich 1100 *kg* Natriumthiosulfat in etwa 1,5 m^3 Wasser, versetzt mit einer möglichst *konz.* Lösung von 10–20 *kg* Leim und läßt 680 *kg* Antimontrichloridlösung von 40° *Bé* bei 15° in raschem Strahl unter Umrühren zufließen. Je nach der Temperatur des Gemisches erhält man verschieden rote Nuancen. Durch Zusatz von Natronlauge wird die Reaktion beschleunigt. Doch ist ein Zusatz von zu viel Lauge zu vermeiden, weil man sonst mißfarbene Nuancen erhält.

Bei gleichen Mengenverhältnissen bringt Temperatursteigerung eine tiefer rote Nuance hervor. Durch Variierung der Konzentrationen und der Temperatur können die verschiedensten, vorwiegend die roten und rotgelben Nuancen erzielt werden. Im Prinzip ist die Methode nur eine Abänderung des Verfahrens zur Darstellung von Antimonzinnober (s. o.) Die roten Goldschwefelsorten sind im wesentlichen reines Antimontrisulfid und im Gegensatz zu den Pentasulfidsorten fast frei von extrahierbarem Schwefel.

Die Trisulfide werden zweckmäßig ohne Dekantieren gleich in den Filterpressen mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Methylorangerötung gewaschen und bei möglichst niedriger Temperatur getrocknet. Je niedriger die Temperatur beim Trocknen ist, umsoweniger leidet die Nuance. Die auf diese Weise gewonnenen Trisulfide stellen weiche Massen dar, die leicht gemahlen werden können.

Gemische von Tri- und Pentasulfid entstehen, wenn durch den bei der Zersetzung des SCHLIPPEschen Salzes frei werdenden Schwefelwasserstoff gleich im Reaktionsgemisch aus Antimontrichloridlösung Antimontrisulfid ausgefällt wird. Je nachdem man der Salzsäure verschiedene Mengen Antimontrichloridlösung zufügt und verschiedene Mengen SCHLIPPEscher Salzlösung zulaufen läßt, bis Schwefelwasserstoff auftritt oder Kongopapier wie beim Orange Wasserstreifen zieht, erhält man die mannigfachsten Gemische von Tri- und Pentasulfid.

Der Goldschwefel wird in geringen Mengen in der Tierarzneikunde gebraucht. Seine Hauptverwendung ist in der Gummiindustrie. Dem Kautschuk zugesetzt, erleichtert er die Vulkanisierung und dient zugleich als Färbungsmittel, ohne die Elastizität der Ware ungünstig zu beeinflussen. Die zur Vulkanisierung gebrauchten Goldschwefelsorten werden mit den verschiedensten Mengen freien Schwefels angefordert, die Orangesorten vielfach mit 6–7, aber auch mit 15–17% freiem Schwefel, die Trisulfidsorten fast ausnahmslos frei von extrahierbarem Schwefel. Bei 1stündigem Erhitzen auf 160° darf der Goldschwefel seine Farbe nicht wesentlich ändern. Wird er innerhalb dieser Zeit schwarz, so ist er vollkommen unbrauchbar. Um Goldschwefelnuancen zu vergleichen, stellt man sich am besten kleine vulkanisierte Kautschukplatten her.

Zur Prüfung der roten Trisulfidsorten, die frei von extrahierbarem Schwefel sind, werden 100 *g* Kautschuk, 5 *g* Goldschwefel, 3,5 *g* Schwefel und 1 *g* Diphenylguanidin in einer Gummimischwalze gemischt. Zur Untersuchung der Pentasulfidsorten nimmt man auf 100 *g* Kautschuk und 1 *g* Diphenylguanidin dem freien und dem Spaltungsschwefelgehalt des Pentasulfids entsprechend mehr Goldschwefel und weniger Schwefel. Hat z. B. ein Goldschwefel 6% freien und 4% Spaltungsschwefel, der beim Erhitzen des Pentasulfids abgespalten wird, also 10% Gesamtschwefel, so wird vom Spaltungsschwefel bloß die Hälfte berücksichtigt, also 8% Gesamtschwefel in Rechnung gestellt. Da 8% von 5 0,4 sind, so setzt man also $5+0,4=5,4$ *g* Goldschwefel und $3,5-0,4=3,1$ g Schwefel den 100 *g* Kautschuk und 1 *g* Diphenylguanidin zu. Aus der Kautschukmischung stellt man sich Platten her, die in besonderen Formen 40′ unter 3½ *Atm.* Druck auf 134° erhitzt werden, nachdem man zuvor in 15′ die Temperatur auf 134° gebracht hat.

Literatur: OHME, Die Fabrikation der wichtigsten Antimonpräparate. A. Hartleben, Wien 1884.

K. Braunsdorf.

10. Organische Antimonverbindungen. Ähnlich den Arsenverbindungen sind auch die Antimonverbindungen durch beträchtliche Giftigkeit ausgezeichnet. Sie erzeugen juckende Hautausschläge, Entzündungen der Schleimhäute des Mundes, Rachens und Magens und veranlassen Diarrhöen, Eiweißausscheidung, Entkräftung und Herzschwäche. Therapeutisch hat man sie gegen durch Trypanosomen und Spirochäten verursachte Erkrankungen angewendet, so gegen Lues, Nagana, Dourine, Schlafkrankheit, Hühnerspirillose u. s. w. Hier wirkt schon das metallische Antimon gut (Schlafkrankheit), namentlich in kolloidaler Form, ferner das Antimon-

trioxyd (Trixidin); aber auch Brechweinstein und Kalium-Ammonium-Antimonyltartrat (Antiluetin), Lithium-Antimonyltartrat, Anilinbrechweinstein, Äthylantimonyltartrat (J. D. THOMSON und A. R. CUSHNY, *Proced. Roy. Soc. London*, *B.* **82**, 249), antimonylweinsaures Hexamethylentetramin (PHARM. INSTITUT L. W. GANS, *D. R. P.* 278 886), Antimosan-„Heyden 661" (P. UHLENHUTH, P. KUHN und H. SCHMIDT, *Dtsch. med. Wchschr.* **50**, 1288 [1924]) und ähnliche organische Antimonsalze sind empfohlen worden. Die durch P. EHRLICH eingeleitete Verwendung bestimmter organischer Arsenverbindungen in die Therapie war die Veranlassung, analog gebaute Antimonverbindungen synthetisch herzustellen und gegen die gleichen Krankheiten, bei denen jene wirksam sind, zu erproben. Im allgemeinen sind organische Antimonverbindungen schwächer wirksam als die analogen Arsenpräparate. Veränderungen des Moleküls, die beim Arsen zu einer wesentlichen Entgiftung oder zu einer verstärkten Heilwirkung führen, haben diese Wirkung bei den entsprechenden Antimonpräparaten nicht (S. FRÄNKEL). Insbesondere ist das Antimonanalogon des Atoxyls (p-amino-phenylarsinsaures Natrium) recht giftig und das dem Salvarsan analog gebaute Dioxydiaminostibiobenzol therapeutisch nicht brauchbar. Doch hat man verschiedene Antimonverbindungen in den Handel gebracht, denen Erfolg nachgerühmt wird, insbesondere auch Verbindungen, in denen Arsen mit Antimon zusammen organisch gebunden ist (vgl. P. EHRLICH, *B.* **46**, 3564 [1913]). Die Herstellung therapeutisch wirksamer Antimonverbindungen ist in zahlreichen Patenten, namentlich von *M. L. B.* und *Heyden* beschrieben: *M. L. B.: D. R. P.* 269 699, 269 700, 269 743, 269 744, 269 745, 270 255, 270 259; L. KAUFMANN, *D. R. P.* 223 694, 240 316; *Heyden D. R. P.* 254 421, 259 875, 261 825, 267 083, 268 451, 269 205, 269 206, 270 488, 284 231, 287 709, 296 940, 389 151, 394 795, 396 697, 396 864, 397 079, 397 151, 397 275, 409 331; C. N. MYERS, *E. P.* 178 824 [1922]; cf. auch H. SCHMIDT, *A.* **421**, 174 [1920]; **429**, 123 [1922]; *B.* **57**, 1142 [1924]. In der Monographie von W. G. CHRISTIANSEN, Organic derivatives of Antimony, New York 1924, findet sich ein Kapitel über die therapeutische Verwendung der Antimonverbindungen, desgleichen in S. FRÄNKEL, Die Arzneimittelsynthese, 6. Aufl., Berlin 1927. *G. Cohn.*

Antimosan (*I. G.*, früher *Heyden* 661) (*Heyden*) ist eine keimfreie 5%ige Lösung von antimonyl-brenzcatechindisulfosaurem Kalium mit 12,5% 3wertigem *Sb* in komplexer Bindung. Es besitzt stark trypanocide Wirkung und wird auch gegen multiple Sklerose intravenös benutzt. *Dohrn.*

Antipyrin, 1-Phenyl-2,3-dimethyl-pyrazolon-(5) (Analgesin, Anodynin, Metozin, Oxydimethylchinizin, Parodyn, Phenazon, Phenylon, Pyrazolin, Antipyreticum, Sedatin, Pyrazolonum dimethylphenylicum des *D. A. B. 6*), entsteht durch Methylierung von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) (L. KNORR, *D. R. P.* 26429, übertragen an *M. L. B.*; derselbe, *B.* **16**, 2597 [1883]; *A.* **238**, 147 [1887]; *B.* **17**, 549, 2037 [1884]).

C_6H_5 · N; CH_3 · N — CO; CH_3 · C ═ CH   oder C_6H_5 · N; CH_3 · N — C (—O—); CH_3 · C — CH

Darstellung. Zur Herstellung des 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolons-(5) („technisches Pyrazolon") läßt man in 100 *kg* reines, im Vakuum destilliertes Phenylhydrazin (s. d.) unter Kühlen und Rühren langsam 120 *kg* reinen Acetessigester (s. d.), welcher mit 10% Alkohol von 85% versetzt worden ist, einfließen. Am Ende der Reaktion soll ein ganz geringer Überschuß an Phenylhydrazin vorhanden sein (Prüfen mit FEHLINGscher Lösung). Ein größerer Überschuß ist aber zu vermeiden, sonst bildet sich Bis-phenylmethylpyrazolon, welches ein über 200° schmelzendes, sehr bitter schmeckendes Antipyrin liefert. Aber auch ein Überschuß an Acetessigester ist auf alle Fälle zu vermeiden, weil sonst ein gelbgefärbtes Pyrazolon entsteht, welches ein Antipyrin liefert, das sich am Lichte färbt. Das Reaktionsgemisch wird

zuletzt am Rückflußkühler kurze Zeit gekocht und dann erkalten gelassen, worauf der dicke Brei von gelblichen, sandigen Krystallen zentrifugiert wird. Die Krystalle werden mit Alkohol gewaschen, bis sie vollständig blendend weiß aussehen, und sind ev. aus Alkohol umzukrystallisieren. Das Phenylmethylpyrazolon ist bei 40—50° zu trocknen und zu sieben. *Schmelzp.* 127°.

Für die Umwandlung des Phenylmethylpyrazolons in das Phenyl-dimethyl-pyrazolon (Antipyrin) benutzte man früher nach dem Vorgang des Erfinders Methyljodid. Auch Dimethylsulfat ist ein ausgezeichnetes Methylierungsmittel (GRANDMOUGIN, HAVAS und GUYOT, *Chem.-Ztg.* **37**, 812 [1913]). Gegenwärtig wird wohl ausschließlich Methylchlorid genommen. Man arbeitet mit einem Überschuß an Alkylierungsmitteln bei 95—100° unter 9—10 *Atm.* Druck und bei Gegenwart von Methylalkohol. Das Reaktionsprodukt wird in Wasser gelöst, mit Soda schwach alkalisch gemacht und das Antipyrin mit Benzol extrahiert. Das aus Benzol auskrystallisierte Rohantipyrin wird nochmals aus Benzol oder Wasser umkrystallisiert unter Zusatz von Entfärbungskohle.

Eigenschaften. Das Antipyrin soll ein vollständig farbloses, neutrales Pulver von glänzendem Aussehen sein, einen kaum wahrnehmbaren Geruch und milden bitteren Geschmack besitzen. Es muß sich ohne Trübung in Wasser lösen; diese Lösung muß farblos und neutral sein, darf nicht stark bitter schmecken und mit Schwefelwasserstoff keine Färbung und Trübung geben. Der *Schmelzp.* soll mindestens bei 113° liegen. Das reine Produkt bildet trikline Krystalle oder glänzende Blättchen; in Wasser, Alkohol und in Chloroform sehr leicht löslich, schwer in kaltem Toluol, Äther (1:50) und Ligroin. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid blutrot gefärbt (Reaktionsgrenze 1:100 000), durch salpetrige Säure (Natriumnitrit und Essigsäure) blaugrün (Reaktionsgrenze 1:100 000). Wässerige Antipyrinlösungen besitzen ein gutes Lösungsvermögen für manche in Wasser schwer lösliche Substanzen wie Chinin und Coffein.

Das teure Antipyrin wird vielfach mit dem billigen Antifebrin verfälscht. Da letzteres bedeutend schwerer löslich ist (1 Tl. Antifebrin in 194 Tl. Wasser von 15°, in 18 Tl. siedenden Wassers, in 3,5 Tl. Alkohol) als Antipyrin (1 Tl. Antipyrin löslich in weniger als 1 Tl. kalten Wassers, in 1 Tl. Alkohol), so kann die Fälschung leicht festgestellt werden. Bei Gegenwart von Antifebrin im Antipyrin entsteht beim Erhitzen mit Natronlauge Anilin und beim Erhitzen mit *konz.* Salzsäure Essigsäure, beide durch ihren Geruch leicht erkennbar.

Quantitative Bestimmung. Sie erfolgt am besten nach der von J. BOUGAULT (*Journ. de Pharmacie et Chimie* [6] **7**, 161 [1898]; [7] **15**, 337 [1917]; vgl. M. FRANÇOIS, ebenda [7] **15**, 97 [1917]; J. M. KOLTHOFF, Pharmac. Weekblad **60**, 194; *C.* **1923**, II, 886) vorgeschlagenen Methode, wonach man 20 cm^3 einer 1%igen wässerigen Antipyrinlösung mit etwa 20 cm^3 einer Lösung von 2,5 *g* $HgCl_2$ in 100 cm^3 95%igem Alkohol versetzt und dann mit einer alkoholischen Jodlösung, die in 100 cm^3 95%igem Alkohol 1,351 *g* chemisch reines Jod enthält, bis zur eben bleibenden Gelbfärbung titriert. Diese Methode wird damit erklärt, daß das Antipyrin zuerst 2 Atome *J* addiert, dann aber 1 *Mol.* *HJ* abspaltet, das seinerseits $HgCl_2$ zu $HgJ_2 + 2HCl$ zersetzt. 1 *g* Antipyrin entspricht dabei 1,351 *g* Jod (vgl. dazu ZERNIK, *Apoth. Ztg.* **1906**, Nr. 64/65).

Verwendung. Antipyrin wurde Mitte der Achtzigerjahre des vorigen Jahrhunderts von FILEHNE in Deutschland, von DUJARDIN in Frankreich als Heilmittel eingeführt und fand wegen seiner ausgezeichneten Wirkung als Antipyreticum und Antineuralgicum seither weit ausgedehnte Verwendung. Von seinen zahlreichen Derivaten hat eigentlich nur Pyramidon (s. d.) festen Fuß neben ihm zu fassen gewußt. Von untergeordneter Bedeutung sind Acetopyrin, Astrolin, Chinopyrin, Ferropyrin, Hypnal, Salipyrin, Tussol u. a. m. Dosis: 0,5—1 *g* mehrmals täglich; auch zu äußerlicher Anwendung wurde es wegen seiner anästhesierenden und hämostatischen Eigenschaften empfohlen. *A. Hempel & G. Cohn.*

Antiscabin (ST. KETELES, Bremen), ist eine neutrale flüssige Ölseife mit Perubalsam, Glycerin, Borsäure, β-Naphthol und Spiritus. Gegen Krätze. *Dohrn.*

Antiseptische Mittel, s. Desinfektion.

Antitannin (*I. G.*) ist ein Mittel gegen Hausschwamm, besteht aus dem Kaliumsalz des o-Dinitro-kresol und wird in 2—3%iger Lösung angewendet. *Ullmann.*

Antithyreoidin Moebius (*Merck*) ist ein Blutserum von Hammeln, denen die Schilddrüse entfernt worden ist. Auch eingetrocknet in Tablettenform im Handel.
Dohrn.

Anusol-Suppositorien (GOEDECKE & CO., Leipzig), ein Hämorrhoidenmittel, enthaltend das Wismutsalz der Jodresorcinsulfosäure (bzw. die Wismutverbindungen von Resorcin oder jodiertem Tannin), Zinkoxyd, Perubalsam, Kakaobutter und Wachssalbe. *Dohrn.*

Aolan (BEIERSDORF & CO., G. M. B. H., Hamburg), keim- und toxinfreie Milcheiweißlösung. Milchähnliche Flüssigkeit in gebrauchsfertigen Ampullen. Unspezifische Reiztherapie. *Dohrn.*

Aperitol (*Riedel*) ist ein nach *D. R. P.* 212892 bzw. 216799 dargestelltes Gemisch gleicher Teile des Isovaleriansäure- und des Essigsäureesters des Phenolphthaleins. Weißes, in Wasser unlösliches, krystallinisches, geruch- und geschmackloses Pulver, leicht löslich in Aceton, Benzol, schwerer in Alkohol und Äther. Beginnt bei 100° zu schmelzen und ist bei 135° flüssig. Als Abführmittel an Stelle des Phenolphthaleins eingeführt; die Baldriansäurekomponente soll eine sedative Wirkung auf den Darm ausüben und auch bei empfindlichen Personen schmerzlose Wirkung gewährleisten. Dosis 0,4 *g*. Im Handel in Form von Tabletten oder als Fruchtbonbons. *Dohrn.*

Äpfelsäure, $CO_2H \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, wurde von SCHEELE 1785 in Stachelbeeren und unreifen Äpfeln gefunden. Sie kommt teils frei, teils als Kalksalz im Pflanzenreiche außerordentlich oft vor, so z. B. in Äpfeln, Kirschen, Berberitzen, unreifen Vogelbeeren und Trauben, in den Stengeln von Rheumarten, in den Beeren vom Färbersumach, im Hauslauch, in den Tabaksblättern u. s. w.

Die gewöhnliche Äpfelsäure krystallisiert schwer in zerfließlichen, büschelförmig vereinigten Nadeln. *Schmelzp.* 100°; D_4^{20} 1,595; D^0 1,559. Die Säure dreht in verdünnter wässeriger oder in methylalkoholischer Lösung links. Sie ist sehr leicht in Wasser und Weingeist, wenig in Äther löslich.

Zur Darstellung (J. LIEBIG; s. R. HAGEN, *A.* **38**, 259 [1841]) eignen sich besonders unreife Vogelbeeren (Ebereschen). Sie werden zerquetscht und ausgepreßt. Die Preßrückstände werden mit etwas Wasser ausgelaugt. Der gesamte Preßsaft wird aufgekocht, filtriert und mit einer zur Neutralisation nicht ganz ausreichenden Menge Kalkbrei längere Zeit gekocht. Hierbei scheidet sich das unlösliche neutrale Kalksalz der Äpfelsäure als körniges Pulver aus. Es wird herausgeschöpft, zentrifugiert und getrocknet. Hierauf wird es in ein kochendes Gemisch von 1 Tl. Salpetersäure (D 1,4) und 10 Tl. Wasser eingetragen. Aus dem Filtrat krystallisiert das saure Calciumsalz $Ca(C_4H_5O_5)_2 + 6 H_2O$ in rhombischen Oktaedern beim Erkalten aus. 1 *t* Ebereschen kann 10 *kg* dieses Salzes liefern. Es wird mit der berechneten Menge Oxalsäure in wässeriger Lösung zerlegt. Man braucht auf 100 *kg* Salz etwa 27—30 *kg* Säure. Die Temperatur der Flüssigkeit soll bei diesem Prozeß 60° nicht übersteigen. Man filtriert vom Calciumoxalat ab und dampft die Lösung auf dem Wasserbade ein, bis der Rückstand beim Abkühlen völlig erstarrt. Schließlich wird die Äpfelsäure im Exsiccator getrocknet. Ausbeute 62% des angewendeten sauren Kalksalzes.

Sehr geeignet zur Gewinnung der Äpfelsäure sind auch die Beeren des Sauerdorns (Berberis vulgaris), welche frei von Wein- und Citronensäure sind, sowie die Fruchtzapfen des Gerbersumachs (Rhus coriaria), aus deren wässerigem Auszug man mit Bleizucker das unlösliche äpfelsaure Blei ausfällen kann. Beim Eindampfen des Saftes des Zuckerahorns (Acer saccharinum) zum Zwecke der Fabrikation von Ahornzucker scheidet sich äpfelsaurer Kalk als sandige Masse („sugar sand“) ab (W. WARREN, *Journ. Amer. chem. Soc.* **33**, 1205 [1911]). 1000 Bäume liefern in einer Saison etwa 7—11 *kg* Salz, das in angegebener Weise auf Säure verarbeitet wird.

Inaktive Äpfelsäure krystallisiert leichter als gewöhnliche Äpfelsäure und ist nicht zerfließlich. Sie schmilzt bei 130—131°; 133°, D_4^{20} 1,601. Ist in Wasser etwas weniger leicht löslich als die aktive Form. Zur synthetischen Darstellung eignet sich Maleinsäure, welche jetzt durch Oxydation von Benzol leicht erhältlich ist. Man erhitzt Maleinsäure mit Wasser im geschlossenen Gefäß auf etwa 170°. Als Nebenprodukt entsteht stets Fumarsäure durch Umlagerung der Maleinsäure (SKRAUP, *Monatsh. Chem.* **12**, 113, 114 [1891]; vgl. S. TANATAR, *A.* **273**, 34 [1893]; J. M. WEISS und Ch. R. DOWNS, *Journ. Amer. chem. Soc.* **44**, 1118 [1922]). Die Fumarsäure kann gleichfalls durch Erhitzen mit Wasser unter Druck auf 150—200° in

Äpfelsäure übergeführt werden (JUNGFLEISCH, *Bull. Soc. chim. France* [2] **30**, 147 [1838]; A. PICTET, *B.* **14**, 2648 [1881]; SKRAUP, *Monatsh. Chem.* **12**, 113, 116 [1891]; vgl. S. TANATAR, *B.* **27**, 1366 [1894]). Auch Erhitzen von Maleinsäure oder Fumarsäure mit verdünnter Natronlauge auf 100° liefert Äpfelsäure (H. I. VAN'T HOFF, *Rec. Trav. Chim. Pays.-Bas* **4**, 419, 421 [1885]; *B.* **18**, 2713 [1885]; SKRAUP, *Monatsh. Chem.* **12**, 116 [1891]).

Äpfelsäure dient zur Darstellung wissenschaftlicher Präparate, von denen die Cumarine hervorgehoben seien. Sie wird in Amerika schon in größerem Maßstabe an Stelle von Citronensäure und Weinsäure bei der Fabrikation von Limonaden, Fruchtgelees u. s. w. gebraucht. Sie ist ein Bestandteil mancher Abführmittel sowie von Pastillen, die gegen Katarrh und Heiserkeit empfohlen werden. Verwendung zum Konservieren und Frischerhalten von Fleisch, Geflügel, Fischen: G. SCHEIB und M. KOCH, *D. R. P.* 386 917. Ferner ist Äpfelsäure ein Bestandteil der Lösungen, die in Amerika zum Füllen von Radiobatterien (Gleichrichtern) gebraucht werden.

G. Cohn.

Apochin (früher Aspochin) (CHEM. LABORATORIUM PROF. H. GOLDSCHMIDT, Charlottenburg), acetylsalicylsaures Acetylsalicylchinin, erhalten durch Einwirkung von Acetylsalicylsäurechlorid auf 2 *Mol.* Chinin in Chloroformlösung. Weißes, krystallinisches Pulver von bitterem Geschmack, wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol. *Schmelzp.* 151—152°. Antineuralgicum. Einzelgabe 0,5 *g.*

Ein anderes Acetylsalicyloylchinin beschreibt *D. R. P.* 338 853 (*Merck*). *Dohrn.*

Apomorphin s. Morphin unter Opium-Alkaloide.

Appretur. In Deutschland versteht man unter Appretur meistens sämtliche Operationen, die bestimmt sind, das von der Weberei kommende Gewebe zu veredeln, marktfähig zu machen. Infolgedessen sollten sowohl die vorbereitenden Operationen der Wäsche, Bleiche, Walke u. s. w. wie die fertigstellenden, speziellen Operationen der Appretur hier Besprechung finden. Dagegen erscheint es zweckmäßiger, hier unter Appretur bloß die Operationen zu erläutern, welche sich auf das Fertigstellen bzw. Zurichten der bereits gebleichten, bedruckten oder gefärbten Gewebe beziehen, da die Besprechung der eigentlichen vorbereitenden Operationen: Wäsche, Bleichen u. s. w. sowie das Färben und Bedrucken der gereinigten Ware an anderer Stelle erfolgen wird (vgl. darüber Druckerei, Färberei sowie die verschiedenen Gespinstfasern).

Es darf hier nicht unerwähnt bleiben, daß die Appretur der Gewebe in weitgehendem Maße von der Mode beeinflußt wird, und daß sie sich auch je nach dem Verwendungsland außerordentlich verschieden gestalten kann, wodurch die Appreturmethoden ins unzählige gehen. Es können also hier, um sich nicht in Einzelheiten zu verlieren, nur die allgemeinen Methoden zur Sprache kommen.

Einteilung der Appreturarbeiten.

Der von der Weberei kommende Stoff bedarf zunächst der Operationen der Bleiche, Wäsche u. s. w. (s. Gespinstfasern). Aber auch der bereits glatt gefärbte oder gemusterte (bedruckte) Stoff muß zur Verschönerung seines Aussehens und zur Erhöhung seines Handelswertes eine Reihe von Behandlungen durchmachen, von denen die wichtigsten die folgenden sind:

1. Zur Entfernung von Unebenheiten und Fehlern des Stoffes selbst: Noppen, Sengen, Scheren.

2. Zur Umänderung der Oberfläche: Walken, Rauhen, Scheren, Mangeln, Glätten, Gaufrieren, Moirieren, Kalandern, Ratinieren u. a. m. Allerdings sind diese Operationen in ihrer Wirkung recht verschieden; sie werden übrigens vielfach in Verbindung mit andern Behandlungen gebraucht (vgl. z. B. unter 5.).

3. Das Weichmachen der Gewebe kann erreicht werden: durch Dämpfen, Einspritzen, Dekatieren oder Pflatschen mit hygroskopischen Substanzen.

4. Das Steifmachen oder Griffigmachen wird erzielt durch Stärken, Imprägnieren und ähnliche Operationen.

5. Das Glänzendmachen der bereits griffigen Ware durch Kalandern, Pressen, Stampfen u. s. w.

6. Zwischenbehandlungen, wie Bäumen, Auf- und Abrollen, Trocknen, die zwischen zwei Appreturoperationen vorgenommen werden müssen.

7. Die Einstellung der Gewebe auf Fadengeradheit und Ausziehen auf bestimmte Breite mit Hilfe von Spannrahmen u. dgl. m.

8. Das Fertigstellen der appretierten Ware durch Falten, Wickeln, ev. Doublieren, endlich Messen und Verpacken.

Hiermit sind bei weitem noch nicht alle möglichen Behandlungen aufgezählt, da für bestimmte Zwecke besondere Operationen: Beetle für Satinware, Potting für Wolltücher u. s. w. in Betracht kommen.

Die zur Appretur dienenden Mittel kann man einteilen einerseits in chemische Mittel, andererseits in physikalische bzw. mechanische Hilfsmittel; die letzteren bestehen hauptsächlich in der Anwendung von Druck, Reibung, Spannung, Wärme u. s. w. Sehr zahlreich sind die chemischen Appreturmittel, von denen nur die wichtigsten hier aufgezählt werden können, zumal sie täglich infolge Neuerungen zunehmen.

Chemische Mittel zur Appretur.

1. Eigentliche Verdickungs- oder Steifungsmittel, die bestimmt sind, das Gewebe zu stärken oder griffig zu machen.

Hierzu gehören vor allem die Stärkearten selbst (Weizen-, Reis-, Mais-, Kartoffel-, Kastanienstärke u. s. w.) und ihre zahlreichen Umwandlungsprodukte: Dextrin, Apparatin, Leiogomme u. s. w., dann die Gummiarten, Tragantgummi, ferner Albumin, Casein, Fischleim, Gelatine, seltener Flechtenarten (isländisch Moos), Flohsamen, Leinsamen, Kleber u. dgl. m.

2. Mittel zum Weich- oder Geschmeidigmachen bzw. hygroskopische Substanzen. Erwähnenswert sind vor allem die Fette: Sulforicinate (Türkischrotöle) in verschiedenen Marken, Talg, Stearin, Olivenöl, Paraffin, Spermaceti, Wachs u. s. w., dann Glycerin, Glucose; von anorganischen Salzen: Calciumchlorid, Zinkchlorid und die Alkalicarbonate.

3. Zum Beschweren der Ware dienen: Bariumsalze, wie Schwerspat, Bariumchlorid, Bariumcarbonat, weiter Gips, Kreide, China-Clay und Kaolin, Speckstein bzw. Talk, Bleisulfat, Zinkvitriol, spanische Erde u. s. w., also wohl ausschließlich anorganische Körper.

4. Zum Schönen der Ware werden gebraucht: Ultramarin (verschiedene Marken) zum Bläuen, dann Berliner- und Pariserblau, Ocker und andere Mineralfarben. Für tierische Fasern dienen Anilinviolett oder andere Anilinfarben, seltener jetzt Indigocarmin oder Cochenilleammon.

5. Fäulnisverhindernd wirken gewisse Zusätze wie: Borsäure und Borate, Chlorzink, Salicylsäure, Alaun, Ameisensäure, Tannin u. dgl. m. Man vermeidet im allgemeinen die Verwendung stark riechender Substanzen, wie Carbolsäure, Chlor-m-kresol u. s. w., da die Ware beanstandet werden kann.

Netzmittel, wie Nekal, Leonil S, Neopermin u. s. w. sollen an anderer Stelle besprochen werden (s. Färberei).

Für besondere Zwecke benötigt man weiter:

6. Substanzen zum Wasserdichtmachen, wie: Stearin, Walrat, Fette und Wachse, trocknende Öle, Paraffin, verschiedene Harze (Kolophonium), insbesondere finden die Tonerdesalze weitgehende Verwendung.

7. Zum Unverbrennlichmachen sind zahlreiche Körper vorgeschlagen worden, wie Borsäure, Alaun, Phosphate, Wolframate der Alkalien, Silicate, Stannate

und andere Zinnverbindungen u. s. w.; diese Operation hat sich allerdings nur wenig eingeführt[1].

8. Endlich können für verschiedene Zwecke auch Metallbronzen, Glimmer, Musivgold u. dgl. m. Verwendung finden. Zur Haltbarmachung der Silkfinish sind Celluloseacetatlösungen vorgeschlagen worden, und es ist die Verwendung noch weiterer chemischer Mittel denkbar. Eine eingehende Besprechung der, wie ersichtlich, zahlreichen Produkte kann hier unmöglich erfolgen; immerhin muß die Rolle der wichtigsten von ihnen in der Appretur kurz charakterisiert werden.

Wichtig als Versteifungsmittel ist die Stärke, welche die Grundlage der meisten Appretmassen für Baumwolle bildet; man bedient sich vornehmlich der Kartoffel- und Weizenstärke, für feinere Ware auch der Reisstärke sowie zahlreicher von diesen abgeleiteter Präparate, z. B. Apparatin, welche unter mehr oder weniger phantastischen Namen in den Handel kommen. Die verschiedenen Stärkearten sind bekanntlich in Wasser unlöslich; durch Kochen mit diesem quellen sie auf und liefern eine gleichmäßige, zähe Maße, die als Kleister bezeichnet wird. Durch Tränken oder Aufstreichen des Kleisters auf das Gewebe und nachheriges Trocknen bleibt auf diesem eine dünne hornartige Maße zurück, die dem Gewebe Griff und eine gewisse Härte verleiht. Wichtig sind weiter die durch Rösten bzw. Einwirkung von Säuren erhaltenen Dextrine und gebrannten Stärken. Leiogomme ist gebrannte Kartoffelstärke; Britishgum wird aus Maisstärke durch Rösten gewonnen.

Vielfach gebraucht werden auch die Gummiarten, z. B. die löslichen, wie Senegalgummi oder der in Wasser unlösliche Tragantgummi, der beim Kochen mit Wasser unter Druck zu einem Schleim aufquillt. Je nach dem zu erreichenden Zweck wird das eine oder andere Steifungsmittel gebraucht, wobei nicht nur die Qualität des Stoffes und der zu erzielende Griff, sondern auch die Farbe von Einfluß sein können. Gebrannte Stärken können z. B. ihrer dunklen Farbe wegen nur für dunkle Töne auf Glattware gebraucht werden.

Zum Geschmeidigmachen gebraucht man Glycerin bzw. infolge seines hohen Preises vielfach Glycerinersatzmittel (Softening), die vielfach aus *konz.* Glucoselösungen bestehen dürften. Die Verwendung dieses Produktes ist allerdings nicht immer unbedenklich, da Traubenzucker leicht zur Schimmelbildung neigt. Fettkörper dienen ebenfalls für den genannten Zweck, wie sie auch in der Spinnerei zum Spicken, d. i. Einfetten des zu verspinnenden Materials, dienen, um ein besseres Gleiten der Fasern auf den bearbeitenden Maschinen zu erreichen. Dagegen benutzt man die Wachse hauptsächlich für Waren, die starken Glanz durch Druck erhalten sollen.

Zum Beschweren dienen vornehmlich China-Clay, ein vollkommen weißes Aluminiumsilicat (Ton), außerdem die schon erwähnten anorganischen Beschwerungsmittel, insbesondere Bariumsalze. Um die Schimmelbildung in der Appretmasse zu verhindern, müssen öfters Antiseptica zugegeben werden, von denen besonders die vollkommen geruchlose Salicylsäure erwähnt sei, sowie die Zinksalze; auch das Chlor-m-kresol (Raschit) hat sich vorzüglich eingebürgert. Um den meist gelblichen Ton der fertigen Ware zu neutralisieren, wird die Weißware bzw. gemusterte Ware mit Weiß fast immer gebläut. Für Baumwolle und Leinen dient hierzu außer Indanthrenblau in großen Mengen das Ultramarin, welches in verschiedenen Marken erzeugt wird und als Mineralfarbe lichtecht ist. Dagegen wird es von Säure sofort zersetzt und ist daher zum Appretieren der Wolle nicht geeignet; hier benutzt man lösliche Anilinfarben, die aber den Übelstand besitzen, lichtempfindlich zu sein (ausnahmsweise das säureechte Kobaltblau). Für helle gelbe Töne (bei Möbelstoffen z. B.) gebraucht man Ocker, welcher sich für den besonderen Zweck infolge seiner Lichtechtheit und Unlöslichkeit vorzüglich eignet.

---

[1] Für neuere Vorschläge auf diesem Gebiete vgl. *D. R. P.* 335 299/335 300, 337 842, 342 410 355 107, 390 480 (mit Acetylcellulose) u. s. w.

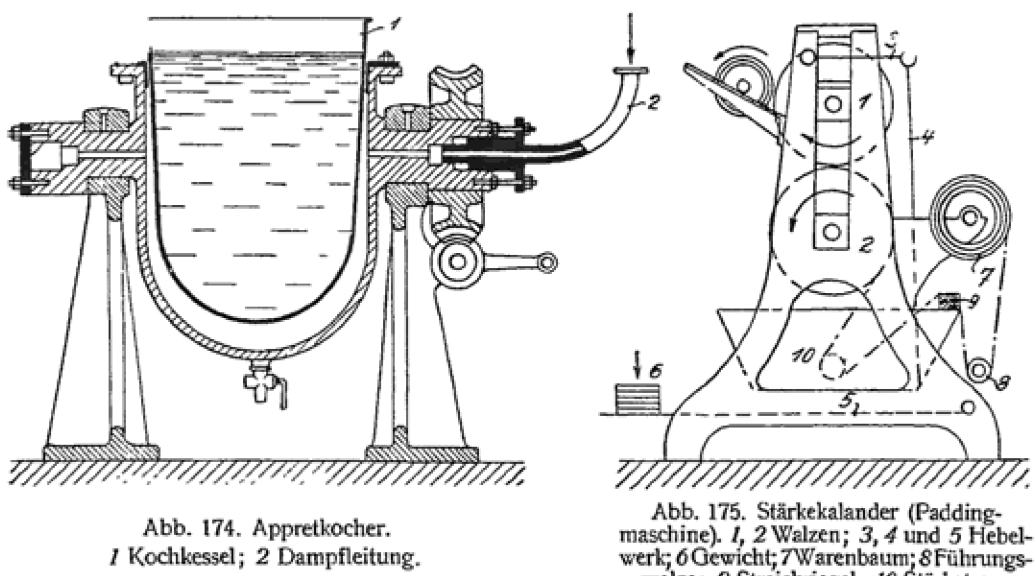


Abb. 174. Appretkocher.
1 Kochkessel; 2 Dampfleitung.

Abb. 175. Stärkekalander (Paddingmaschine). *1*, *2* Walzen; *3*, *4* und *5* Hebelwerk; *6* Gewicht; *7* Warenbaum; *8* Führungswalze; *9* Streichriegel; *10* Stärketrog.

Um die genannten Körper sowie überhaupt sämtliche in der Appretur gebrauchten Materialien auf das Gewebe aufzutragen, müssen sie zunächst in die geeignete Form gebracht werden; sie müssen verflüssigt werden, was durch Kochen mit Wasser erfolgt. Hierbei werden die stärkeartigen Körper verkleistert; in dem erhaltenen Kleister lösen sich die wasserlöslichen Salze oder Zusätze auf. Die unlöslichen werden in Suspension gehalten; Öle und Fette u. s. w. werden emulgiert d. h. ebenfalls in feinste Tröpfchen zerteilt.

Das Appretkochen erfolgt meistens in doppelwandigen Kupferkesseln (Abb. 174), die mit Dampf geheizt sind; zum Teil werden auch Druckapparate gebraucht.

Es können im allgemeinen dieselben Apparate benutzt werden, wie zum Kochen der Farben für die Druckerei. Die Herstellung erfolgt zweckmäßig in der sog. Appretküche, die möglichst sauber sein soll; insbesondere vermeide man jeglichen Farbstaub, halte sie also von der Farbküche getrennt.

Es bedarf wohl keiner weiteren Ausführung, daß die Appreturrezepte, d. i. die Zusammensetzung der Appretmasse, sowohl in qualitativer wie quantitativer Hinsicht die größten Verschiedenheiten aufweisen können. Die Zusammensetzung richtet sich nach der Warenart und der nachfolgenden Behandlung, nach dem zu erhaltenden Griff, ob leichte oder schwere, griffige oder geschmeidige Ware verlangt wird. Es gibt also Hunderte von Rezepten, und es bedarf in dieser Hinsicht allein schon von seiten des Appreturleiters einer sehr großen Erfahrung, um die richtige Masse herzustellen. Es sei übrigens gleich bemerkt, daß die spezielle Appretur eine nur durch lange Praxis zu erlernende Kunst darstellt, in welcher der durch lange Jahre ausgebildete Gefühlsinn bei weitem wichtiger ist als chemische Kenntnisse. Einzelne typische Rezepte für Appretmassen sollen später im Kapitel der speziellen Appretur als Beispiele angeführt werden.

Um die fertigen Appretmassen auf das Gewebe aufzutragen, sind verschiedene Wege möglich. Beim Klotzen oder Pflatschen geht das Stück durch die Appretmasse in voller Breite hindurch. Diese Operation geschieht auf dem sog. Stärkekalander, auch Paddingmaschine (Abb. 175) genannt.

Das nach Passieren des Troges mit der Appretmasse beiderseitig beladene Stück wird zwischen Holz- bzw. Metallwalzen, die öfters mit Gummiüberzug versehen sind (Foulard), ausgepreßt, um es von dem mitgeführten Überschuß an solcher zu befreien. Ist die Masse dünn und der ausgeübte Druck groß, so bleibt natürlich nur wenig Appretmasse in der Ware; dagegen wird sie bei dicker Appreturmasse und

geringem Druck stark gekleistert. Man hat es also in der Hand, durch Auswahl passender Bedingungen nach Wunsch die eine oder andere Ausführungsart zu erzielen. Bei dieser Arbeitsweise befindet sich die zur Appretur dienende Masse in einem besonderen Trog (auch Chassis genannt). Die Ware geht in voller Breite durch die Masse hindurch und kommt dann zu den auspressenden Foulardwalzen; der Stoff wird hier durch die beiden Foulardwalzen rechts- oder linksseitig hindurchgeführt.

Will man bloß einseitig, rechts- oder linksseitig appretieren, so sind verschiedene Vorrichtungen gebräuchlich, von denen hier bloß zwei erwähnt werden sollen. Es wird wie oben die Ware in voller Breite durch die beiden Druckwalzen geführt von denen die untere in die Appretmasse eintaucht und daher als Zuführungswalze dient. Die Walze kann glatt oder noch besser graviert sein; dann ist sie mit einem Abstreichmesser (Rackel, Doktor) ausgerüstet, das den Zweck hat, den Überschuß der Masse abzustreichen. Die obere Walze ist mit Bombage versehen (ausgefüttert) oder besitzt einen Mitläufer, um das Beschmutzen der Leisten zu verhindern. Die einseitige Auftragung der Appretur kann aber auch ohne Druckwalze in der Weise erfolgen, daß die Ware über eine Walze geführt wird, die in der Appretmasse läuft und ebenfalls mit Abstreichmesser versehen ist (Abb. 176, 177). Es wird also nur

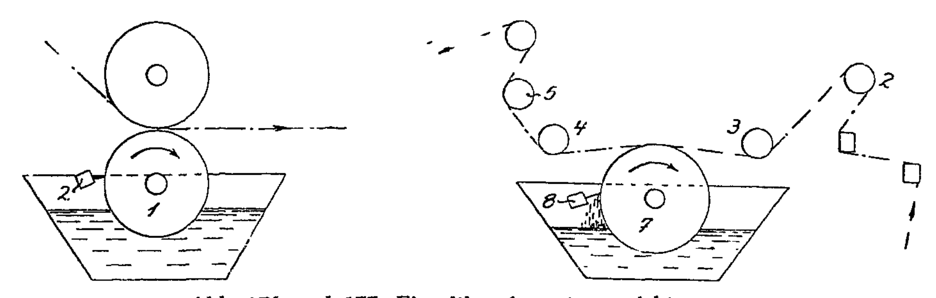


Abb. 176 und 177. Einseitige Appreturvorrichtungen.

Abb. 176. *1* Stärkewalze; *2* Abstreichschiene.

Abb. 177. *2*, *3*, *4* und *5* Führungswalzen; *7* Stärkewalze; *8* Abstreichschiene.

eine Walze gebraucht; diese kann ebenfalls glatt oder graviert sein, dann kann die Ware in der Richtung der auftragenden Walze sich bewegen, oder es kann die Warenbewegung entgegengesetzt sein (Linksappreturmaschine), wobei allerdings zu bemerken ist, daß bei jedem Verfahren außerdem verschiedene Varianten durchgeführt werden können. Man ist also in der Lage, die Ware entweder beiderseitig, rechtsseitig oder linksseitig mit Appretmasse zu versehen, wobei natürlich die Auswahl des Verfahrens von dem zu erzielenden Appret abhängig ist. Weiter erfolgt das Auftragen wohl stets auf das ausgebreitete Gewebe; das Eintauchverfahren, welches dem Stärken der Wäscherinnen ähnlich ist, dürfte kaum mehr Verwendung finden. Unmittelbar auf das Stärken bzw. das Auftragen der Appreturmasse folgt in allen Fällen das Trocknen, und dann schließen sich die weiteren zahlreichen mechanischen Operationen an, die nun zunächst besprochen werden sollen.

Eine besonders wichtige chemische Appretur ist die Mercerisation, die sowohl mit der rohen (abgekochten) als auch mit der gebleichten Ware, selten mit bereits gefärbten oder bedruckten Waren durchgeführt wird. Die Mercerisation besteht in der Einwirkung starker Natronlauge auf die Baumwollgewebe, wodurch die Faser nicht nur chemisch, sondern auch physikalisch verändert wird. Besonders wichtig ist die Mercerisation unter Spannung, die den Baumwollgeweben hohen Glanz verleiht und eine der wichtigsten Appreturoperationen darstellt. Die Mercerisation soll im Zusammenhang mit der Veredlung der Fasern später bei Baumwolle besprochen werden.

Eigenartige Effekte können durch Behandlung mit kalter (-10^0), starker Natronlauge (*D. R. P.* 340 824) bzw. durch nachfolgende Einwirkung starker Schwefelsäure von 52—53° *Bé* und *konz.* Natronlauge erzielt werden (Glasbattist, vgl. *D. R. P.* 340 824, 360 326, 389 428, 391 490; für gemusterte Effekte *D. R. P.* 405 517). Die Einwirkung *konz.* Salpetersäure bei 0° auf baumwollene Rohware ergibt wollähnliche Eigenschaften, erhöhten Glanz und veränderte Anfärbbarkeit (Philanisieren, vgl. *D. R. P.* 347 128, 389 547, 392 122, 392 655).

Durch örtliche Mercerisation auf dem Druckgewebe kann ein Kreppartikel erzeugt werden, der allerdings mit dem in der Weberei erzeugten bezüglich Widerstandsfähigkeit sich nicht messen kann.

Mechanische Hilfsmittel zur Appretur.

Außerordentlich zahlreich sind die mechanischen Hilfsmittel, die bei der Appretur gebraucht werden. In maschineller Hinsicht ist die Appretur erheblich verwickelter als die Bleicherei, Färberei oder Druckerei, die, abgesehen von der Druckmaschine, verhältnismäßig einfache mechanische Hilfsmittel gebrauchen. Die Zahl der bei der Appretur verwendbaren Maschinen ist dagegen sehr groß, und es können daher nur die wichtigsten Typen angeführt werden.

Trockenvorrichtungen: Die Trocknung der appretierten Ware ist die erste und wohl auch die wichtigste aller mechanischen Operationen. Sie hat nicht nur den Zweck, das mit der Appreturmasse zugeführte Wasser zu entfernen, sondern man kann durch die Wirkung der Hitze gleichzeitig eine Glättung der Ware und bei gewissen Trockenvorrichtungen, die mit Spannvorrichtungen versehen sind (Rahmen), auch ein Ausbreiten der Ware auf bestimmte Dimensionen sowie die Geradrichtung der Schußfäden erreichen.

Bezüglich der Appretur handelt es sich bloß darum, die Capillarflüssigkeit durch Verdunstung zu entfernen, was wohl stets auf dem Wege des Erhitzens geschieht. Die in der Vorappretur vielfach gebrauchte Zylindertrockenmaschine kommt bei der eigentlichen Appretur weniger in Betracht, obgleich sie sehr leistungsfähig ist. Sie besteht aus kupfernen, mit Dampf geheizten Trommeln, deren Durchmesser bis zu 2 *m* groß sein können, und auf denen der feuchte Stoff direkt durch starke Spannung glatt aufliegt. Meistens verwendet man jetzt mehrere Trommelwalzen mit geringerem Durchmesser (400 *mm* z. B.); der Eintritt des Dampfes erfolgt auf einer Seite durch die hohlen Zapfen, der Kondensdampf bzw. das Wasser treten durch den andern Zapfen aus und in den zweiten Zylinder ein u. s. w. Je nach der Anzahl der Zylinder sowie ihrer Anwendung gibt es verschiedene Bauarten; das gleiche gilt von der Warenführung. Bei gestärkter Ware darf im allgemeinen die Berührung derselben mit den Trockenzylindern bloß auf einer Gewebeseite erfolgen, wodurch eine bestimmte Führung notwendig wird. So leistungsfähig die Zylindertrockenmaschine auch ist,. so hat sie doch den Übelstand, daß infolge der Längsspannung die Ware in die Länge gezogen wird, was wohl vorteilhaft sein kann, dafür aber ein Eingehen in der Breite bedingt. Wenn bestimmte Breite vorgeschrieben ist, muß man dann zu anderen Vorrichtungen greifen, inbesondere zu den jetzt zu besprechenden Spannrahmen- und Trockenmaschinen, von denen es zahlreiche Modelle gibt.

Der stehende Spannrahmen besteht aus zwei Längsschienen von der Länge des zu trocknenden Stückes (40—50 *m*). Diese sind mit Klammern versehen, mit denen die Leisten der Ware eingeklemmt werden. Dies erfolgt in ungespanntem Zustande. Nun werden die beiden Längsschienen durch Andrehen einer Kurbel voneinander entfernt, bis die gewünschte Breite erreicht ist; dann wird ein in der Längsrichtung arbeitender Ventilator in Bewegung gesetzt, der durch Rippenheizrohre erwärmte Luft zur Trocknung zuführt. Der eben erwähnte Handrahmen besitzt übrigens eine Vorrichtung, mittels welcher die beiden Längsschienen sich um eine

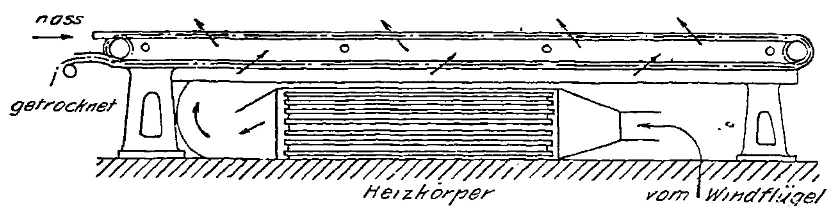


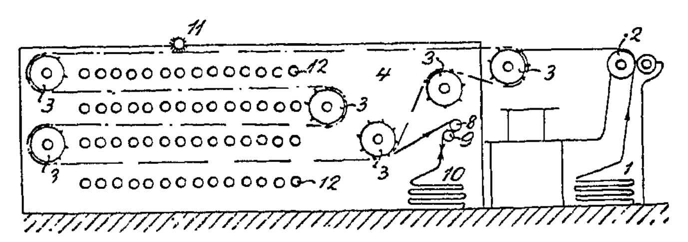
Abb. 178. Kontinuerahmen.

gemeinsame Achse, während das Stück aufgespannt ist, verschieben können; hierdurch können dünne Gewebe fadengerade erhalten werden, d. h. Gewebe, in denen durch die Operationen der Wäsche u. s. w. die Schußfäden sich gegeneinander verschoben haben, können wieder in senkrechter Richtung zu den Kettfäden eingestellt werden. Der Handrahmen ist infolge seiner geringen Leistungsfähigkeit nur noch wenig in Gebrauch, und für große Produktion wird jetzt fast überall der Kontinuerahmen (Abb. 178) verwendet, der auch in verschiedenen Bauarten hergestellt wird. Er besteht aus eisernen Rahmen von verschiedener Länge, die sich je nach der gewünschten Breite mehr oder weniger entfernen lassen.

Diese tragen 2 Ketten ohne Ende, welche über 2 Endwalzen laufen, die ihre Fortbewegung bewirken. Von diesen wird das Gewebe mittels Spitzen (Nadeln) oder Kluppen (Klammern) gefaßt, gespannt und fortbewegt, während durch einen Ventilator warme Luft zugeführt wird, die das Trocknen bewirkt. In dem Handrahmen ist das Stück ruhend, hier dagegen läuft es feucht auf der einen Seite der Maschine, die etwas schmäler ist (Einlaßfeld), herein, wird dann in voller Breite über die Trockenvorrichtung geführt und verläßt getrocknet die Maschine auf der anderen Seite.

Diese Bauart bedingt sehr lange Räume; die Einlaßseite und das Austrittsfeld sind räumlich sehr weit voneinander entfernt und können daher nur durch verschiedene Arbeiter beaufsichtigt werden. Eine übersichtliche und gedrängtere Bauart wird durch die Etagentrockenmaschine (Abb. 179) erzielt, die sich in vielen Betrieben vorteilhaft eingeführt hat.

In den kastenförmigen Apparaten wird die zu trocknende Ware durch zwei parallele Spannketten entweder horizontal oder vertikal mehrere Male hin und hergeführt, wobei der Laufweg so lang ist, daß die Ware trocken herauskommt. Um die Maschine für verschieden dicke Ware gebrauchen zu können, kann durch ein Vorgelege die Geschwindigkeit entsprechend vergrößert oder verringert werden. Bei dicken Geweben, die natürlich mehr Flüssigkeit zurückhalten, ist ein langsamerer Gang vonnöten als bei dünner Ware, die sehr rasch trocknet. Wie oben schon erwähnt wurde, ist sowohl horizontale wie vertikale Führung möglich, meistens ist die erstere üblich. Die Erwärmung der Trockenräume erfolgt entweder durch eingelegte Rippenheizrohre, die durch Dampf geheizt werden, oder durch Einblasen von warmer Luft, die mittels eines Röhrenwärmers erzeugt wird. Zweckmäßig wird durch einen Ventilator die mit Wasserdampf gesättigte feuchte Luft abgesaugt. Was das Breithalten der Gewebe anbelangt, so sind meist 2 Befestigungsmethoden üblich; entweder wird die Nadelkette oder die Kluppenkette gebraucht. Die Nadelkette besteht aus einer endlosen Kette, die aus scharnierartigen Kettengliedern zusammengesetzt und mit Nadeln besetzt ist, in die


Abb. 179. Etagenrahmen.
1 feuchte Ware; *2* Ausbreitwalze; *3* Kettenrollen; *4* Trockenraum; *8* und *9* Spannrollen; *10* trockene Ware; *11* Abstreichbürste; *12* Heizkörper.

die Leisten der Gewebe mittels zweier Rollen eingedrückt werden. Dafür ist das sog. Einlaßfeld etwas schmäler gehalten als die volle Breite des Gewebes, damit das Aufnadeln durch die bedienende Arbeiterin sicher erfolgen kann. Hierauf erst wird das Gewebe zur vollen Breite gestreckt und wird dann durch entsprechend angelegte Abziehwalzen nach der Trocknung abgenadelt. In allerneuester Zeit benutzt man auch elektrische bzw. automatische Einführungsapparate, die das Aufnadeln selbständig besorgen (C. G. HAUBOLD A. G., Chemnitz).

Die Kluppenkette trägt an Stelle der Nadeln eine Reihe von Kluppen; das sind breite Klammern verschiedener Konstruktion, die die Leisten der Gewebe erfassen und festhalten bis zum Austritt aus der Maschine, wo durch eine geeignete Vorrichtung die Kluppe losgelöst und das Gewebe von den Ablegewalzen erfaßt wird. Übelstand der Nadelkette ist, daß die Leisten die kleinen Löcher der Nadelkette aufweisen; bei der Kluppenkette trocknen die Leisten etwas schwieriger, auch sind gewisse helle Farben mitunter metallempfindlich.

Es werden auch Spannrahmen mit Nadelkette nach Art der Hotflue (s. Druckerei) gebaut; die Trocknung erfolgt mit Hilfe einer Reihe von Dampfplatten, die parallel der Gewebebahn, meist vertikal, aufgestellt sind. Die erwähnte Hotflue kann ebensowohl für Appretzwecke wie für Glattfärberei, Vorbeizen u. s. w. gebraucht werden.

Noppen, Carbonisieren, Sengen, Scheren, Bürsten. Die meisten der genannten Operationen gehören zur Vorappretur und sollen daher auch an späterer Stelle (Gespinstfasern) ausführlicher behandelt werden.

Das Noppen bezweckt die Entfernung von Knoten aus den Geweben, was meistens von Hand mit der Noppzange oder dem Noppeisen, mitunter auch mit Noppmaschinen geschieht.

Beim Carbonisieren werden die in gewissen Wollstoffen noch vorhandenen pflanzlichen Fasern, welche die Farbe nicht oder nur schlecht angenommen haben, entfernt. Dies geschieht, indem man die Ware mit verdünnter Schwefelsäure oder bei säureempfindlichen Farben mit Chloraluminium bzw. Chlormagnesium tränkt und dann höherer Temperatur aussetzt. Die Carbonisiermaschine ist eine Trockenmaschine, die aus 2 Abteilungen besteht: in der ersten Kammer wird die Ware getrocknet, in der zweiten auf etwa 100° erhitzt. Hierbei wird die Pflanzenfaser zerstört und bei der nachfolgenden Waschoperation (zwecks Entsäuerung unter Sodazusatz) vollkommen entfernt. Es kann die Carbonisation gefärbter Ware selbstredend nur an Tuchen ausgeführt werden, die carbonisierecht gefärbt sind; vielfach ist das Carbonisieren der losen Wolle oder der ungefärbten Tuche üblich.

Das Sengen hat den Zweck, den Haarflaum durch Abbrennen zu entfernen. Nichtgesengte Ware sieht staubig aus, da der Flaum die Farbe nicht annimmt und daher einen grauen Überzug auf dem gefärbten Boden bildet.

Bei Baumwollware ist es meistens üblich, das Sengen als erste Operation vor dem Bleichen vorzunehmen; mitunter ist allerdings ein Nachsengen nötig, wenn durch langdauernde Färbeoperationen die Oberfläche der Gewebe flaumig geworden ist. Auch leichtere Wollgewebe müssen öfters gesengt werden. Für gefärbte Ware kommt wohl nur die Gassenge in Betracht. Sie besteht aus einer oder mehreren Gasrampen von der Breite des Stoffes, die mittels zugeführter Luft als Gebläseflamme wirken und über die das zu sengende Gewebe mit einer solchen Geschwindigkeit geführt wird, daß bloß der oberflächliche Flaum verbrennt, die Ware selbst natürlich keinen Schaden erleidet. Je nachdem wird rechtsseitig (bei Köperbindungen z. B.) oder beiderseitig, mit 1—4 Gasrampen gearbeitet.

Der Zweck des Scherens ist, entweder eine vollkommen glatte Oberfläche zu erzielen, wie dies bei Druckware vor dem Drucken unerläßlich ist, oder aber, insbesondere bei Wollstoffen, Velour, Samt u. s. w., die natürliche oder künstliche Haardecke auf eine gleichmäßige Länge zu bringen, wodurch das Aussehen bedeutend gehoben wird. Das Scheren bildet daher eine wichtige Appreturoperation. Bei der

vom Trocknen kommenden Ware ist natürlich die Haardecke mehr oder weniger zusammengeklebt, und die Haare liegen größtenteils wirr durcheinander. Um zunächst die Haardecke zu trocknen und die Haare möglichst parallel zu legen, passiert das Gewebe die Bürstenabstrichmaschine, die aus einem Dämpftisch mit nachfolgender rotierender Bürstentrommel besteht. Die Trommel rotiert der Warenrichtung entgegengesetzt. Das nun erfolgende Scheren geschah früher von Hand mit einer großen Tuchschere, was sehr langwierig war und große Kunstfertigkeit erforderte. Heute erfolgt das Scheren wohl ausschließlich auf Schermaschinen mit 1, 2, 3 und 4 Schneidzeugen. Jedes Schneidzeug besteht aus einem wagrecht liegenden festen Untermesser aus gehärtetem Stahl und einem fest darauf liegenden Scherzylinder, der in Schraubenlinien aufgezogene Schermesser aus 1—1,5 *mm* dicken Stahlblechschienen trägt. Die Ware wird je nach dem gewünschten Schereffekt — bei Schurscheren über festen Tisch, bei Glattscheren über verstellbaren Doppeltisch — unter den Schneidzeugen hindurchgeführt. Je nachdem das Scheren in der Längs- oder Querrichtung erfolgt, unterscheidet man Längsscher- und Querschermaschinen; eine Zwischenstellung nehmen die Diagonalschermaschinen ein. In der Längsschermaschine (Abb. 180) bleibt der Schneideapparat unverrückt stehen, und die Ware bewegt sich in der Kettenrichtung ununterbrochen fort; in der Querschermaschine ist dagegen die Ware während des Schnittes ruhend und der Scherapparat wird in der Schußrichtung durch eine geeignete Vorrichtung bewegt. Nach jedem Schnitt rückt dann die Ware ruckweise weiter.

Bemerkt sei noch, daß man mit der Schermaschine auch Musterungen erzeugen kann, indem man das Schneidzeug entsprechend ausgestaltet, oder aber auch, indem man zwischen Schertisch und Gewebe Schablonen anbringt. Die Gewebeteile, die auf den vollen Stellen der Schablone aufliegen, werden kürzer geschoren als diejenigen, die auf den ausgesparten Stellen sich befinden.

Man baut auch der Schermaschine ähnliche Abschleifmaschinen, die statt des Scherzylinders eine mit Schmirgel belegte Walze besitzen, die ein geringes Schleifen der Gewebeoberfläche gestattet, wie dies mitunter bei Seidengeweben nötig ist.

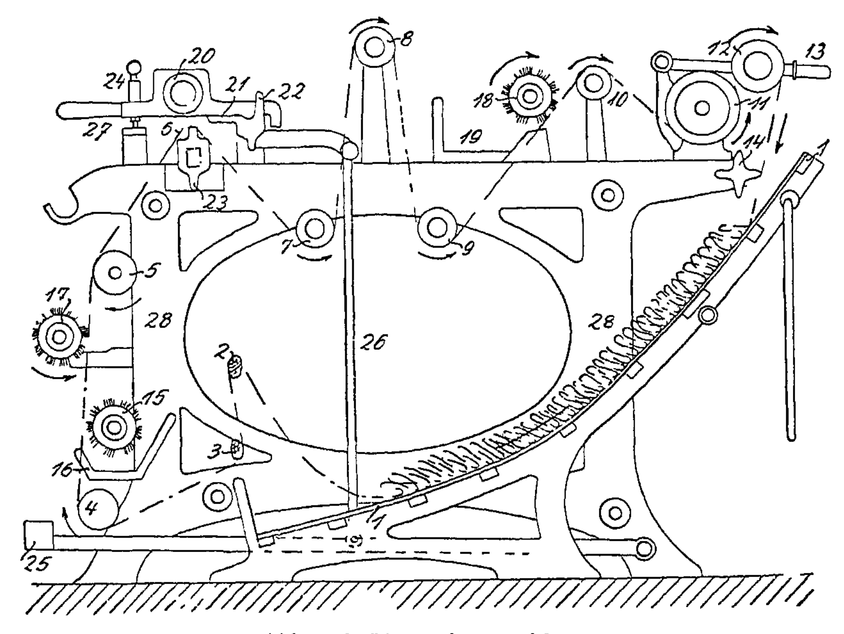


Abb. 180. Längsschermaschine.
1 Lattenkasten; *2* und *3* Spannstäbe; *4* und *5* Leitwalzen; *6* Oberkante des Schertisches; *7*, *8*, *9* und *10* Leitwalzen; *11* und *12* Abziehwalzen; *13* Griffhebel; *14* Schlagwalze; *15* und *18* Putzbürsten; *16* und *19* Schmutzkasten; *17* Aufstreichbürste; *20* Scherzylinder; *21* Untermesser; *22* und *23* Messerträger; *24* Stellschraube; *25*, *26* und *27* Hebelwerk; *28* Tischgestell.

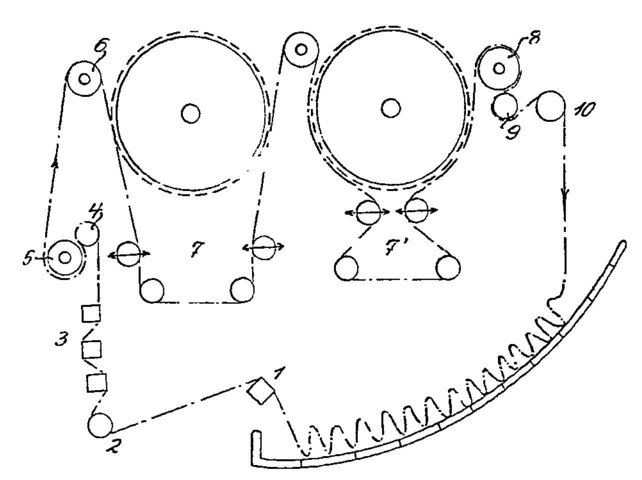


Abb. 181. Schema einer Doppelrauhmaschine.
1 und *3* Spannriegel; *2* und *4* Breithalter; *5*, *6* und *8* Leitrollen; *7* und *7'* Walzensystem mit Rauhwalzen; *9* und *10* Abziehwalzen.

Rauhen. Diese wichtige Appreturoperation hat den Zweck, bei Geweben, die keine glatte Oberfläche besitzen, sondern haarig und wollig sind, Gleichförmigkeit in der Haarlage zu erreichen, wodurch gleichmäßige Lichtspiegelung erreicht und der Eindruck der fertigen Ware erheblich gebessert wird. Weiter bezweckt das Rauhen noch, Gewebe mit glatter Oberfläche derart zu verändern, daß eine oder beide Seiten wollig und flaumig werden, wodurch aus glatten und harten Stoffen solche mit weichem wollähnlichen Griff erzeugt werden. Die Herstellung solcher Baumwollstoffe, wie Baumwollflanell, Kalmuck, Pilou u. s. w., bildet einen außerordentlich wichtigen Industriezweig verschiedener Gegenden (München-Gladbach, Rouen, u. s. w.). Zum Rauhen dienten früher ausschließlich die Fruchtköpfe der Kardendistel (dipsacus follonum); sie ist für gewisse Zwecke durch die Metallkarde ersetzt worden, findet aber für die Wollappretur immer noch Verwendung, während die Metallkarde insbesondere für Baumwolle oder Halbwollgewebe dient.

Im Prinzip besteht die einfachste Rauhmaschine aus einer rasch rotierenden Rauhtrommel von 700—800 *mm* Durchmesser, die mit 16—18 Doppelreihen von Karden, deren Aufmachung in verschiedener Weise erfolgen kann, ausgestattet ist. Die Ware wickelt sich von einem oberen Warenbaum ab, geht teilweise um die Rauhwalze herum und wickelt sich auf dem unteren Warenbaum wieder auf; gleichzeitig wird der obere Warenbaum gebremst. Hierbei wird die Haardecke der Ware, die in passendem Abstand von der sich viel schneller drehenden Rauhtrommel vorbeigeht, in richtiger Weise bearbeitet. Es wird dann die Wicklungsrichtung geändert, also von unten nach oben gewickelt und das Verfahren so oft wie nötig wiederholt. Die Produktion einer solchen einfachen Rauhmaschine ist, wie ersichtlich sein wird, natürlich beschränkt. Eine schnellere Erledigung des Rauhens erlangt man durch die Maschinen mit doppeltem Anstrich oder durch Verwendung von Doppelrauhmaschinen (Abb. 181), die 2 Rauhwalzen enthalten und durch entsprechende Warenführung einen 4fachen Anstrich (touchement) auf einer Seite ermöglichen.

Es gibt auch Maschinen mit 8 Anstrichen und solche, die rechts- und linksseitig rauhen. Das Rauhen der Wollstoffe erfolgt im nassen Zustande, und es ist zu bemerken, daß das gewünschte Resultat nur in mehreren Passagen zu erreichen ist. Man beginnt mit bereits abgenutzten Karden, um schrittweise zu immer schärferen und neueren Karden zu gelangen. Die Auswechslung der Karden sowie das Putzen derselben bedingen viel Arbeit, und so sind mit der Zeit eben die Rauhmaschinen mit Metallkarden entstanden. Dabei ist wohl zu beachten, daß die Metallkarde ganz besondere Eigenschaften besitzen muß, um den an sie gestellten Anforderungen zu entsprechen; sie darf weder scharf noch schneidig sein, da sie sonst die Fäserchen zerschneiden oder zerreißen würde; dann muß sie eine bestimmte Elastizität besitzen, damit sie nötigenfalls nachgeben kann. Es ist daher verständlich, daß die Metallkardenherstellung die Spezialität gewisser Firmen ist, wie GROSSELIN in Sedan, A. W. FÜRTH u. a. m.

Die Rauhmaschinen haben in der äußeren Form etwas Ähnlichkeit mit den

Karden, die in der Spinnerei Verwendung finden, und werden z. B. von A. MONFORTS oder FRANZ MÜLLER, München-Gladbach, gebaut. Das Hauptorgan der Rauhmaschinen mit Metallkarden besteht aus einem großen Tambour, um dessen Peripherie eine Anzahl (12, 24 oder 36) mit Metallkarden bezogener Rauhwalzen gelagert ist. Die Rauhwalzen sind in 2 Serien eingeteilt: halb Strich-, halb Gegenstrichwalzen. Die Strichwalzen sind mit den Spitzen der Garnitur in der Richtung der Trommel und Warenbewegung garniert, die Gegenstrichwalzen in umgekehrter Richtung. Die Ware wird über die Rauhtrommel geführt, wobei die Warengeschwindigkeit geringer ist als die Umdrehungsgeschwindigkeit der Walzen um ihre eigene Achse. Die Angriffsregulierung der Walzen erfolgt durch Veränderung ihrer Umdrehungsgeschwindigkeit und auch durch Veränderung der Warengeschwindigkeit.

Diese Maschinen dienten zunächst vornehmlich für Baumwollwaren, gleichviel, ob diese in fertigem oder in rohem Zustande zu rauhen sind, haben sich aber in der letzten Zeit mit großem Erfolge auch in der Wollbranche unter Verdrängung der Naturkarden für Wolldecken, Wollflanelle und selbst für Walkware vorteilhaft eingeführt. Für das Naßrauhen von Wollstoffen muß die Häkchengarnitur aus rostfreiem Metall bestehen. Der abfallende Flaum kann durch entsprechende Vorrichtungen (Ventilatoren) nach außen befördert werden.

Auf der Rauhmaschine läßt sich durch Verwendung entsprechender Schablonen auch eine Musterung der Warenoberfläche vornehmen. Es ist eine solche Musterung auch durch lokalen Aufdruck von Substanzen erreicht worden, die als mechanische Reserven wirken und das Eindringen der Metallkarden verhindern.

In Verbindung mit dem Rauhen steht auch das schon besprochene Bürsten, das ein Gleichstreichen der Haardecke bezweckt und diese von lockeren Fasern, Faserenden u. s. w. befreien soll. Das Klopfen auf der Klopfmaschine erteilt gewissen gerauhten Wollstoffen eine samtartige Decke.

Anschließend wäre dann noch das Ratinieren und Frisieren zu erwähnen, bei welchen die Härchen der Haardecke zu Knötchen und Zöpfchen zusammengedreht werden. Dies erfolgt von der Hand oder auf der Ratiniermaschine. Sie besteht aus einem festliegenden Tisch, über welchen die feuchte Ware langsam hinweggeht. Gleichzeitig wird die Ratinierplatte angedrückt, die mittels Exzenters so bewegt wird, daß jeder Punkt derselben eine zykloidische Bahn beschreibt. Durch Änderung der Bewegungsart können die verschiedensten Effekte erzielt werden.

Glätten der Gewebe. Um den Geweben eine ebene und glatte Oberfläche zu erteilen, kommen je nach der Art derselben verschiedene Operationen in Betracht, die sich auch darnach richten werden, ob die Oberfläche der Ware glänzend, matt oder gemustert sein soll. Die vorher gestärkten und getrockneten Baumwollstoffe werden durch Einsprengen angefeuchtet, dann durch Kalandern, Mangeln, Moirieren, Gaufrieren und Stampfen (Beetle) geglättet bzw. gemustert. Meistens erfolgt das Glänzendmachen bei Baumwollstoffen erst nach Auftragen der Appreturmasse, die die Poren der Gewebe ausfüllt und daher den Stoff zur Glättung besonders geeignet macht. Wollstoffe erleiden heißes Pressen, ebenso Halbwolle. Die Einsprengmaschine besteht aus einer oder zwei rasch rotierenden Bürsten, welche das Wasser gleichmäßig und fein verteilt auf die in breitem Zustande befindliche Ware zerstäuben. Es kann dies auch mittels eines Injektors erreicht werden; auf alle Fälle darf weder zu viel noch zu wenig eingesprengt werden. Nach dieser vorbereitenden Operation erfolgt jetzt das Glänzendmachen, bei Baumwollware fast ausschließlich mit dem Kalander.

Der Walzenkalander (Abb. 182) besteht aus 2, 3, 5 oder 7 Walzen, zwischen denen das Gewebe in breitem Zustande unter starkem Druck hindurchgeführt wird. Der Druck kann durch Druckhebel, durch Schrauben oder hydraulisch bewirkt werden. Meist werden Papierwalzen in Verbindung mit Metallwalzen gebraucht; auch können die Metallwalzen heizbar sein. Der erzielte Glanz hängt von der

vorher aufgetragenen Appreturmasse ab, von der Feuchtigkeit, die beim Einsprengen zugeführt wurde, der Bauart des Kalanders u. s. w. (bewährte Kalander baut C. H. WEISBACH, Chemnitz i. S.), so daß recht verschiedenartige Resultate erzielt werden können. Trägt die eine Metallwalze eine gravierte Musterung, so wird durch den hohen Druck das Muster aufgeprägt; es ist dies das Pressen oder Moirieren.

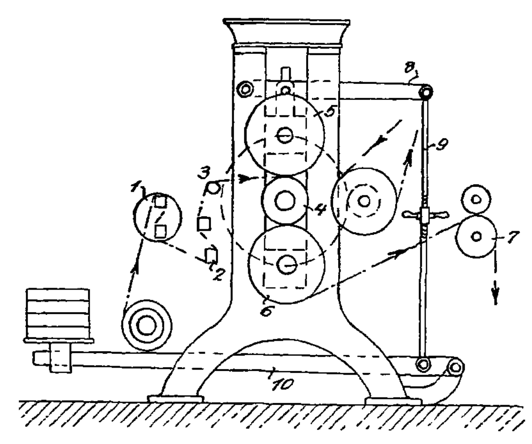


Abb. 182. Walzenkalander.
1, *2* und *3* Spannriegel; *4* Metallwalze; *5* und *6* Papierwalze; *7* Ablegewalze; *8*, *9* und *10* Druckhebelvorrichtung.

Der Moiréeffekt entsteht durch den verschiedenen Lichtreflex an den geprägten und nichtgeprägten Stellen im Stoff. Wird die Gravüre so fein gewählt, daß mindestens 10 Rillen pro 1 *mm* vorhanden sind, so wird der Lichtreflex einheitlich, und man erzielt einen Hochglanz, der vollkommen an den Seidenglanz erinnert und als Silk-finish auf dem Silkfinishkalander gegeben wird. In diesem wird die Rillenwalze geheizt und unter starkem hydraulischen Druck an die Ware angepreßt (von den zahlreichen Konstrukteuren seien erwähnt: C. H. WEISBACH; ZITTAUER MASCHINENFABRIK UND EISENGIESSEREI; KELLER-DORIAN in Mülhausen-Dornach u. a. m.).

Für Satinware hauptsächlich, dann auch für Leinenware wird der Stampfkalander (Beetle; Abb. 183) gebraucht, in welchem die auf einer Walze aufgerollten Stücke durch auffallende Stampfen bearbeitet werden.

Der Stampfkalander bildet gewissermaßen den Übergang zur Mange oder Mangel, in welcher der Stoff in aufgerolltem Zustande unter gleichzeitiger rotierender Bewegung einem hohen Druck ausgesetzt wird. Der durch Mangeln erzeugte Effekt ist ganz eigenartig und durch keine andere mechanische Vorrichtung

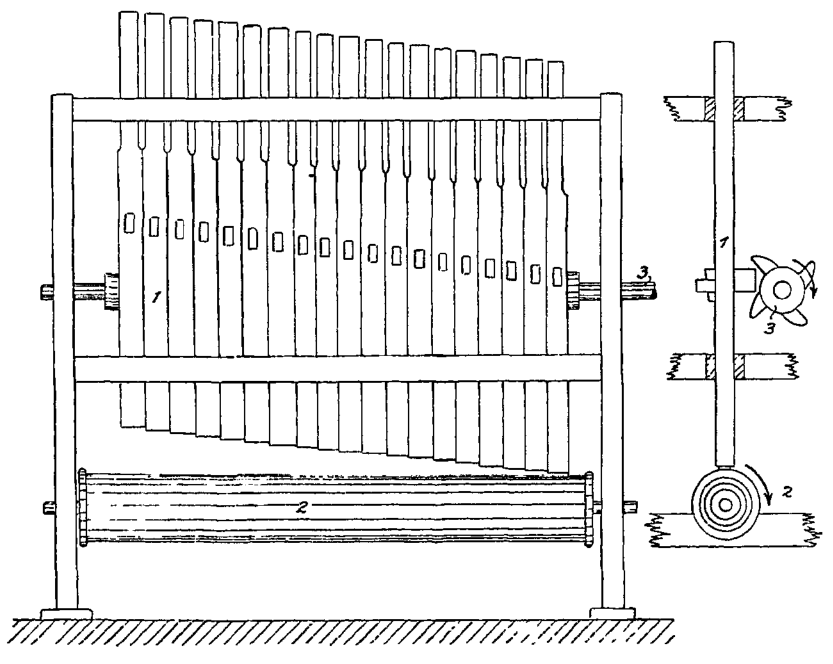


Abb. 183. Stampfkalander.
1 Stampfen; *2* Warenbaum; *3* Daumenwelle.

zu erreichen; durch diese Operation bilden sich spiegelnde Flächen in verschiedener Lage, die durch die verschiedene Lichtspiegelung den schillernden Moiréeffekt bewirken. Es gibt verschiedene Bauarten; die älteste ist die sog. Kastenmangel oder deutsche Mangel, die trotz ihrer geringen Leistungsfähigkeit noch viel gebraucht wird. In neueren Betrieben bedient man sich auch der hydraulischen Mangel. Sehr viel dient die Mangel auch für Leinenware.

Zur Glanzerzeugung auf Wollgeweben dienen das Pressen und Lüstrieren. Das Pressen bezweckt, durch einen starken Druck bei erhöhter Temperatur der Ware Glätte und Glanz zu erteilen. Die Stoffe (Tücher, Schals u. s. w.) werden zusammengefaltet und durch Zwischenlage von Glanzpappe hergerichtet, dann in einer hydraulischen Presse heiß und längere Zeit gepreßt.

Für Stückware ist hauptsächlich die Muldenpresse (Abb. 184), auch Zylinderpresse genannt, zu gebrauchen.

Diese besteht aus einer halbkreisförmigen, geheizten Preßmulde mit glänzender Oberfläche und einem geheizten Preßzylinder; die zu glättende Ware geht zwischen beiden unter starkem Druck hindurch. Öfters wird der Druck ebenfalls auf hydraulischem Wege erzielt. Man baut auch Maschinen mit 2 Preßmulden.

Durch das Pressen erhalten die Wollstoffe einen Hochglanz, der befestigt (fixiert) werden muß, da er sonst durch äußere Einflüsse leiden würde. Dies geschieht durch die Dekatur, auch Krumpfen genannt. Die Dekatur verhindert außerdem noch das spätere Eingehen der Stückware, wodurch nadelfertige Ware erhalten wird. Die Dekatur wird selten mit heißem Wasser, meistens aber mit Dampf bewirkt und kann sowohl in voller wie in halber Breite erfolgen. Sie geschieht entweder auf der Dekaturpfeife, indem man die Ware auf eine durchlöcherte Achse aufrollt und dann Dampf durchströmen läßt, oder auf entsprechend gebauten Dekaturmaschinen, z. B. der Universaldekatiermaschine (E. GESSNER A.-G., Aue i. S.). Üblich ist auch die Plattendekatur, ebenfalls mit Dampf ausgeführt, selten die in warmem Wasser bewirkte Naßdekatur.

Zum Glänzendmachen der Woll- und Halbwollgewebe (Seidenwollgewebe) dient weiter das Lüstrieren, welches auf der Tatsache beruht, daß der Glanz um so höher wird, je gespannter die Fäden sind. Es wird also das Gewebe möglichst

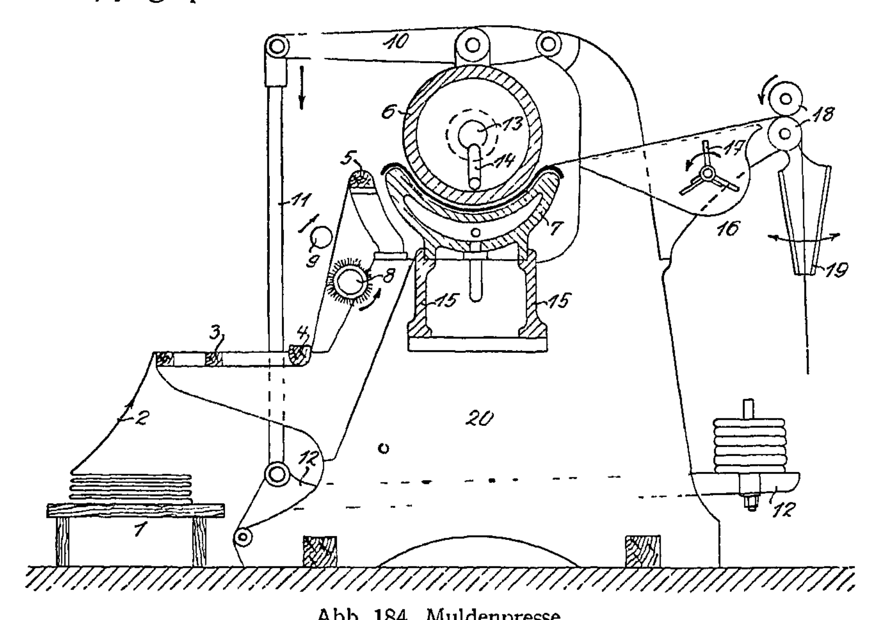


Abb. 184. Muldenpresse.
1 Warentisch; *2* Gewebe; *3* Spannriegel; *4* Leitriegel; *5* Breithalter; *6* Preßzylinder; *7* Preßmulde; *8* Bürstenwalze; *9* Putzwalze; *10* Druckhebel; *11* Zugstange; *12* Gewichtshebel; *13* und *14* Dampfrohr; *15* Führungen; *16* Blechverschalung; *17* Windschläger; *18* Abziehwalzen; *19* Falter; *20* Gestell.

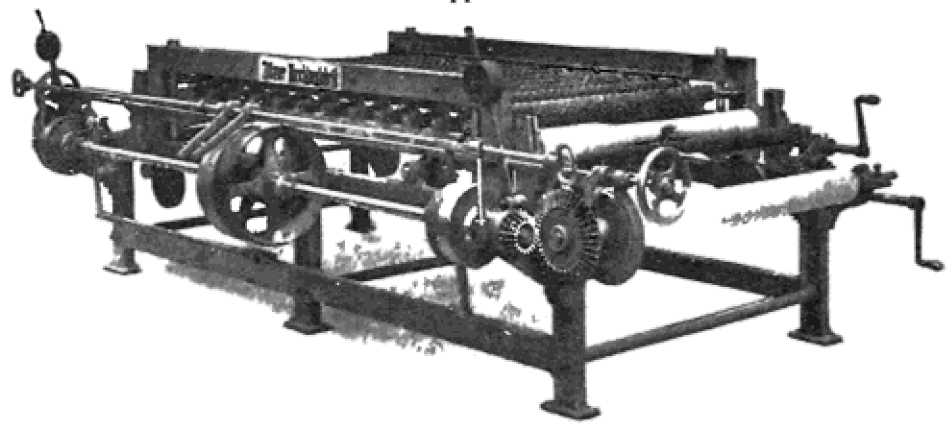


Abb. 185. Appreturbrechmaschine.
(ZITTAUER MASCHINENFABRIK UND EISENGIESSEREI A.-G., Zittau i. S.)

ausgereckt, und, um den erzielten Glanz zu fixieren, dämpft man kurz oder passiert über eine heiße Trommel oder verbindet beide Fixierungsarten.

Es gibt hierfür verschiedene Ausführungsarten, die dem Zweck der Anwendung entsprechend ausgewählt werden müssen.

Endlich gibt es Vorrichtungen, um besondere Effekte zu erzielen, so für Hochglanz auf schwarzen Futterstoffen (Glacéappret u. a. m.).

Appreturbrechen. Ist durch das Auftragen der Appreturmasse der Stoff zu hart geworden, so muß der Griff weicher gemacht werden durch die Operation des Appreturbrechens, das gleich nach dem Trocknen der gestärkten Gewebe auf dem Spannrahmen erfolgt. Das Brechen kann bei leichter Ware auf dem Handrahmen selbst durch Hin- und Herbewegen der beiden Seitenrahmen geschehen; bei gewöhnlicher Ware erfolgt es auf den sog. Appreturbrechmaschinen (Abb. 185), die aus zwei geriffelten Walzen mit Gummiüberzug bestehen. Die Walzen können auch spiralförmig angeordnete Erhebungen tragen; beim Hindurchgehen zwischen ihnen wird die Ware nicht nur weicher gemacht, sondern auch ausgebreitet. Es gibt noch andere Vorrichtungen, wie die Verwendung mehrerer Knöpfelwalzen, d. h. mit Knöpfen versehener Holzwalzen, dann die Rakelbrechmaschine, bei der das Gewebe über Streichschienen geht, endlich der Palmer (MATHER & PLATT) und andere Bauarten.

Fertigstellen der Ware. Nachdem die Ware die zur Erreichung der Marktfähigkeit nötigen Operationen durchgemacht hat, die je nach der Gewebeart, der Musterung u. s. w. sehr verschieden sein können (vgl. spezielle Appretur), sind noch ergänzende Operationen nötig, die bezwecken, sie in eine bestimmte Form zu bringen. Meist ist für eine gegebene Stoffart eine besondere handelsübliche Aufmachung nötig. Diese Vollendungsarbeiten begreifen das Messen, Zusammenlegen, Falten bzw. Wickeln, Pressen, Heften, Etikettieren und schließlich das Verpacken der Gewebe. Das Messen und Zusammenlegen erfolgt vielfach von Hand auf kleinen stehenden Meßrahmen, in anderen Fällen mit Hilfe spezieller Meß- und Legmaschinen, die gleichzeitig den Stoff messen (in Metermaß) und auf eine geeignete Unterlage, Brettchen, Pappe u. s. w. aufwickeln. Bei dieser Art der Aufmachung ist natürlich der innere Teil des Stoffes nicht zugänglich, sondern bloß die äußere Lage; bei zusammengelegter Ware kann der Stoff dagegen wie ein aufgeschlagenes Buch Falte für Falte durchgesehen werden. Bei Wollstoffen wird mitunter ein Papierband mit aufgerollt, welches gleichzeitig das aufgedruckte Metermaß enthält, was für den Detailverkauf sehr praktisch ist. Gewisse Waren werden in ihrer Mitte gefaltet und in dieser Form verkauft. Das Doublieren, wie es genannt wird, erfolgt von Hand oder besser auf der Doubliermaschine (Erbauer:

Gebr. C. und E. Maag, Zürich z. B.). Nun folgt meist das Pressen in hydraulischen Pressen; hierdurch wird der äußersten Falte der Stoffe (Schaufalte) ein glattes Aussehen erteilt, und das Stück erhält seine definitive Form. Dann kommt das Heften, Umwickeln mit Bändern bei leichter Ware, Einnähen der Kanten bei gröberer Ware, Etikettieren mit Angaben über Qualität, Metermaß, ev. Fehler u. s. w., Einschlagen in Papier und andere für den Verkauf nötige Usancen. Bei Weißware werden die Enden öfters mit Hand- oder Maschinenstickerei geziert oder gezeichnet.

Spezielle Appretur.

Nachdem im vorstehenden die zur Ausführung der Appretur dienenden Hilfsmittel geschildert wurden, sollen hier unter Berücksichtigung der einzelnen Gewebearten verschiedene Ausführungsformen angegeben werden.

Appretur der Baumwollgewebe.

Am vielseitigsten ist wohl die Appretur der Baumwollgewebe, die sich ganz nach der Bindungsart und auch der späteren Verkaufsstelle richtet. Unter den zahlreichen Gewebearten kann man folgende Untergruppen unterscheiden:

1. Glatte Stoffe: z. B. Baumwollnessel, Madapolam, Kattun, Kaliko, Shirting, Perkal, Battist, Indienne u. s. w., die wieder je nach der dichteren oder lockereren Bindung (Fadenzahl von Kette und Schuß pro 1 cm^2) in verschiedenen Qualitäten geführt werden. Besonders locker gewebte Stoffe sind: Organdy (Mull), Musselin, (Canevas) u. dgl. m. Die Appreturarbeit richtet sich vollkommen nach der zu behandelnden Ware. Die lockeren Stoffe (Organdy, façonierte Organdy u. s. w.) werden auf der Klotzmaschine sehr stark appretiert, um ihnen Griff zu erteilen. Man stärkt mit einem Appret, das etwa 50 *g* Weizenstärke, 10 *g* Kartoffelstärke und 75 *g* weißes Dextrin pro 1 *l* enthält. Die Stärke wird zum Verkleistern unter Druck verkocht; das Dextrin wird in warmem Wasser gelöst. Beide Lösungen werden hierauf gemischt, ev. wird noch mit Wasser verdünnt. Die mit Appret beladene Ware kommt dann auf den Handrahmen, wo sie eingespannt und auf die gewünschte Breite gebracht wird (79 *cm* z. B.). Durch das Hin- und Herbewegen der beiden Seitenführungen werden die Schußfäden zunächst senkrecht zu den Kettfäden gerichtet, dann der Ventilator in Betrieb gesetzt. Nach dem Trocknen wird das Stück abgenommen und kommt zum Fertigstellen. Ähnlich werden die Jaconas behandelt, wobei bei dichterem Gewebe die Appretmasse mit Wasser entsprechend verdünnt wird. Infolge der größeren Widerstandsfähigkeit kann die Ware auf dem Kluppenrahmen fortlaufend getrocknet werden; sie wird dann aufgerollt, gedämpft und schwach zylindriert. Soll das Appret gebrochen werden, so kann dies auf dem Handrahmen erfolgen, indem man während des Trocknens die Seitenführungen hin und her bewegt, wodurch das Zusammenkleben der Fäden verhindert wird, aber doch der Griff, der durch das Auftragen der Stärkemasse erzielt wird, erhalten bleibt.

Die verschiedenen Nesselarten sind bereits vor dem Bleichen gesengt und vor dem Färben oder Bedrucken geschoren worden. Das Stärken erfolgt auf der Paddingmaschine meist mit Stärke oder Stärke und Dextrin; die Konzentration der Appreturmasse richtet sich nach dem zu erreichenden Griff. Für Hemdenkattun nimmt man z. B. etwa 25 *g* Weizenstärke und 25 *g* Kartoffelstärke pro 1 *l*, die man unter Zusatz von etwas Stearin $^1/_2{}^h$ kocht; außerdem setzt man 1—3 *g* Ultramarin pro 1 *l* Appretmasse zu. Die 1seitig oder 2seitig gestärkte Ware läuft dann auf den Spannrahmen zum Trocknen, dann wird meist schwach kalandriert.

Spezielle Operationen verlangen Futterkattune, Buchbinderkaliko u. s. w., die zur Erzielung von Musterungen auf der Oberfläche der Gewebe durch den Gaufrierkalander mit gemusterten Walzen hindurchgehen. Die schwarzen Futterstoffe, die vielfach noch mit Blauholz schwarz gefärbt sind, werden glaciert.

Gewebe für Scheuerlappen werden mit Chrom- bzw. Eisenoxyd (Mineralkhaki) beladen oder erhalten durch Doppelumsetzung einen Niederschlag von Silicaten oder Oxalaten der Erdalkalien.

2. Geköperte Stoffe. Zu diesen gehören die verschiedenen Köper oder Croisés, dann die Satins mit Atlasbindung, Barchente, Baumwollmollton u. a. m. Die Satins werden schwach mit Stärke und Dextrinappret versehen, ev. unter Zusatz von 2—5 *g* weißer Seife pro 1 *l*, um sie geschmeidig zu machen, dann getrocknet auf dem Spannrahmen, aufgerollt, durch Einspritzen befeuchtet und hierauf kalandriert. Glattware, insbesondere Schwarz, wird mit Tragant und Dextrin unter Zusatz von Seife appretiert, und geht 2mal durch die Beetle (Stampfe).

Für gewöhnliche Glanzappretur genügt ein Kalander mit 2 oder 3 Walzen; wird Hochglanz verlangt, so werden solche mit 5 oder 7 Walzen verwendet; außerdem ist neben hohem Druck auch Wärme nötig. Man benutzt also einen Kalander mit geheizter, hohler Stahlwalze (Glanz- bzw. Friktionskalander). Eine besondere Ausführungsform dieses Kalanders ist der Silk-finish mit fein gravierter und geheizter Stahlwalze, der besonders auf mercerisierter Ware außerordentlich hohen Seidenglanz hervorruft. Wichtig ist zur Erzeugung desselben, daß der Stoff keinerlei Härte aufweist; von der Druckerei herrührende Verdickung muß also unbedingt entfernt werden (ev. durch Malzen mit Diastafor oder andern Präparaten: Rapidase, Novo-Fermasol u. dgl. m.). Moiréappretur wird auf Moirékalandern oder Mangeln erzielt.

Die 1seitig oder 2seitig gerauhten Stoffe (Barchent, Kalmuk, Baumwollflanell, Pilou u. s. w.) werden vielfach vor dem Bleichen gerauht. Nach dem Bedrucken bzw. Färben gehen die Stoffe durch Wasser und werden darnach auf dem Rahmen getrocknet; dann gehen sie 1- oder 2mal durch die Rauhmaschine, um die Haare wieder aufzurichten; hierauf wird gebürstet, die Haare werden auf gleiche Länge mittels der Schermaschine gebracht, und endlich wird fertiggestellt. Gewisse Artikel werden erst nach dem Bedrucken gerauht, wodurch das aufgedruckte Musterbild stark verändert wird; man kann auch durch Verwendung passender Reserven die Einwirkung der Rauhmaschine verhindern; hierdurch werden ungerauhte Muster auf gerauhtem Grunde erzeugt.

3. Gemusterte Stoffe. Diese sind außerordentlich zahlreich: Baumwolldamast, gemusterte Satins, Piqué oder Doppelstoff, Baumwollkrepp u. s. w. Die Appretur dieser Stoffe erfolgt größtenteils wie diejenige der eben besprochenen Ware mit Köperbindungen und richtet sich wesentlich nach der Stoffart. Piqués werden meist nur auf dem Foulard genetzt, dann auf dem Spannrahmen in der gewünschten Breite ausgespannt und getrocknet.

4. Samtartige Stoffe, wie Baumwollsamt, Baumwollplüsch, Velours u. s. w., werden vielfach nur trocken mit Wachs gestrichen, um die Haare in dieselbe Richtung zu legen. Diese Operation wird öfters noch von Hand ausgeführt. Mitunter erfolgt das Aufrichten der Härchen durch Bürsten oder Dämpfen. (Bürstmaschinen für Samtstoffe baut TH. BLASS A. G., Seifhennersdorf i. S.) Wie bei den Rauhoperationen kann das Samtschneiden auch nach den Färbe- und Druckoperationen erfolgen; in diesem Falle ist mitunter ein Stärken der Ware empfehlenswert.

Nachdem die verschiedenen Operationen ausgeführt sind, werden die Stück meist noch einmal auf Fehler hin revidiert; dann erfolgt das Abmessen, Zusammenlegen bzw. Aufwickeln, Pressen, Heften und Etikettieren. Nun ist die Ware zum Verkauf bereit.

Appretur von Garn und Wirkwaren.

Die Appretur von Garn, von Strick- und Wirkwaren, Strümpfen, Kleidchen, Sweatern u. dgl. m., die aus mercerisiertem Garn, neuerdings vielfach auch aus Kunstseide allein oder mit Baumwolle bzw. Wolle hergestellt werden, erfolgt auf Grund ähnlicher Prinzipien, wie diejenige der Gewebe; doch müssen entsprechend veränderte Maschinen zur Anwendung kommen.

Das Sengen der Garne erfolgt auf Fadensengmaschinen, die entweder mit Gas oder elektrisch geheizt werden (z. B. ELECTRO-TEXTILE, Paris). Nähfaden werden mit Stärkekleister und Wachs vorbehandelt und auf Glaciermaschinen (z. B. von W. AYRTON & CO., J. STUBBS LTD. u. s. w.) unter Spannung fertiggestellt.

Für Strumpfwaren benutzt man entsprechende Formen, ev. elektrisch geheizt, auf denen die Ware aufgezogen wird; in geheizten Kammern erfolgt Dämpfen, dann Glätten, Pressen, Sengen u. s. w. (Bewährte Appreturmaschinen bauen: E. GESSNER A. G., Aue i. S.; MENNESSON, Troyes, für Kunstseide auch GEBR. C. und E. MAAG, Zürich; automatische Formmaschinen sind amerikanischer Herkunft.)

Die Appretur der Wollgewebe.

Wie in der Wollspinnerei 2 Arten der Verarbeitung der Wollfaser unterschieden werden, so erleiden die derart hergestellten Stoffe aus Streichwolle und die Kammwollzeuge eine verschiedene Appretierung.

1. Appretur der Streichwollstoffe. Zum Verständnis der hier auszuführenden Operationen sei folgendes über die Wolltuche mitgeteilt. Unter Tuch versteht man Wollstoffe, die leinwandartige Bindung besitzen und, wenn sie vom Webstuhl kommen, als Loden bezeichnet werden. Durch die Walke gehen sie in Länge und Breite ein und werden stark verfilzt, wobei die Bindungsart verdeckt wird. Tuchartige Gewebe werden auch aus Streichgarn hergestellt; sie unterscheiden sich aber durch andere Bindungsart (Köper) oder durch verschiedene Appretur. Hierzu gehören z. B. die als Köpertuch, Buckskin, Kasimir, Molleton, Coating, Flanell u. s. w. bekannten Gewebe, die je nach der Gegend verschiedene Namen tragen, zum Teil auch Kammwolle enthalten können, und denen man gewisse Halbwollstoffe (Kette: Baumwolle, Schuß: Streichwolle) anschließen kann.

Am umständlichsten ist die Tuchappretur, die daher als Beispiel angeführt werden soll. Der vom Webstuhl kommende Loden wird durch Noppen von Hand oder auf der Noppmaschine zuerst von Knoten u. s. w. befreit und dann gewaschen unter Zusatz von Seife und Soda (Entgerben, vgl. Wäscherei, Gespinstfasern). Nun kommt das Walken, wohl die wichtigste Operation bei der Tucherzeugung, die den Zweck hat, den Loden zu verfilzen, wobei die Bindung verschwindet und die Filzdecke gebildet, der Stoff daher griffig und wollig wird. Beim Walken wird der Wollstoff in alkalischer Seifenlösung unter Druck behandelt, wobei die Wollfasern sich ineinanderhaken und verfilzt werden. Erleichtert wird der Vorgang durch Anwendung von Wärme (25—35°); er kann auf den verschiedenen Walkmaschinen (Hammer-, Kurbel- und Walzenwalke) geschehen. Das Walken kann übrigens auch nach dem Färben erfolgen; es ist dann aber Bedingung, daß die Färbungen walkecht sind; ungefärbte Ware filzt schneller als gefärbte. Nach dem Walken folgt ein gründliches Waschen, dann Entwässern auf der Schleudermaschine oder Absaugemaschine, hierauf Trocknen und Spannen auf dem Tuchrahmen oder einer passenden Rahmentrockenmaschine. Das nun folgende Rauhen geschieht auf der Rauhmaschine; hierauf wird auf der Schermaschine geschoren, wobei entweder die Längsscher- oder die Querschermaschine Verwendung findet. Rauhen und Scheren werden nach Bedarf mehrfach wiederholt. Das nun durchgeführte Pressen hat den Zweck, durch Andrücken der Fasern in der Wärme einen hohen Glanz zu erzeugen; es erfolgt auf der hydraulischen Plattenpresse oder kontinuierlich auf der Muldenpresse. Das Dekatieren (Krimpen oder Krumpen) soll den durch das Pressen erzeugten Glanz fixieren, andererseits die Fleckenbildung und das Einlaufen beim Naßwerden verhindern. Dies erfolgt auf dem früher besprochenen Dekatiertisch mit Dampf oder auf der Dekatiermaschine. Nun folgt endlich das Fertigstellen, Wickeln und Messen des fertigen Tuches. Das Wolltuch macht also, von der Weberei kommend, folgende Operationen durch: Vorappretur: Entschlichten, Entgerben, Schleudern, Carbonisieren, Entsäuern, Walken, Waschen. Nun folgt das Färben in der gewünschten Nuance. Die Nachappretur

begreift dann: Rauhen, Rahmen, Bürsten, Scheren, Dekatieren, Pressen und Fertigstellen.

2. Appretur der Kammwollstoffe. Bei den Kammwollstoffen bleibt die durch die Weberei erzeugte Bindung erhalten; infolgedessen sind auch hier wie bei den Baumwollgeweben die verschiedensten Gewebearten vorhanden, von denen nur wenige Typen erwähnt werden können.

Zu den glatten Stoffen gehört der Wollmusselin, der im Wolldruck eine wichtige Rolle spielt. Die Appretur erfolgt mit Tragantschleim oder dünner Gummilösung; dann wird auf dem Laufrahmen getrocknet, eingesprengt, aufgerollt und mit Filztuch schwach kalandriert. Hierauf wird fertiggestellt. Stoffe wie Orleans, Mohair, Rips u. s. w. enthalten Baumwollkette. Mohair wird mit Seife appretiert, gerahmt, aufgerollt, gedämpft; dann läßt man über Nacht aufgerollt liegen und gibt Hochglanz auf dem Dampftambour (Palmer).

Von den geköperten Stoffen muß vor allem Merino angeführt werden. Soll Merino schwarz gefärbt werden, so sind für die vom Webstuhl kommende Ware folgende Operationen nötig: Vorappretur: Sengen, Entschlichten und Fixieren, Entgerben, Waschen, ev. Aufrollen. Nun folgt das Schwarzfärben und die Nachappretur: Gummieren auf dem Foulard, Trocknen auf dem Spannrahmen, ev. Ausbreiten auf dem Palmer, Dämpfen auf der Pfeife, Heißpressen und Fertigstellen.

Dann seien erwähnt: Wollatlas, Serge, Tibet und Zanella mit Baumwollkette. Es werden weiter erzeugt gemusterte Gewebe, wie Wolldamaste, samtartige Gewebe, wie Wollsamt und Wollplüsch, dann gazeartige Stoffe, wie Barege u. s. w. Besondere Fabrikate sind die „Tüchel“, die in verschiedenen Gegenden als Kopftuch getragen werden, die Schals, die als Umschlagtücher dienen, die Teppiche, Möbelplüsche, Gobelins u. s. w. Einzelne von ihnen werden auf dem Druckwege hergestellt, die meisten aber aus gefärbten Garnen in der Weberei. Ganz eigenartige Erzeugnisse sind die in der Gobelinmanufaktur gewobenen Gobelins. Die vom Webstuhl kommende Ware ist in verschiedenen Fällen direkt fertig und wird nur gewickelt und gemessen; in andern Fällen sind entsprechende Appreturoperationen vorzunehmen.

Die Stoffe mit glatter Oberfläche erhalten eine dem Wollmusselin ähnliche Appretur, d. i. Kalandern und warmes Pressen. Selbstredend wird Füllen oder Stärken bei Wollgeweben niemals vorgenommen, da hierdurch der wollige Griff verlorenginge. Zum Appretieren dient Gummi bzw. Tragant. Bei Tücheln, Schals u. dgl. m. ist vielfach ein Franzen üblich, das von Hand ausgeführt wird. Die genannten Erzeugnisse, wie Gobelins, Teppiche u. s. w. werden meist als Einheiten betrachtet, sind also keine Stückware im gewöhnlichen Sinne des Wortes.

Appretur der Seidenstoffe.

Da die meisten bunten und gemusterten Seidenstoffe auf dem Wege der Weberei aus gefärbtem Garn hergestellt werden, ist die vom Webstuhl kommende Ware nach dem Messen und Falten fertig. Der bedruckte Foulard wird dagegen appretiert, getrocknet, das Appret gebrochen; dann wird gepreßt. Seidensatins und andere Seidenstoffe werden trocken oder naß appretiert. Bei der Trockenappretur läuft die Ware über stillstehende, geheizte Zylinder; dann folgt das Aufrollen mit glatten Papierbogen als Zwischenlage und Liegenlassen für einige Stunden. Bei der nassen Appretur geht der Stoff unter starkem Druck durch einen 2zylindrigen Kalander, dessen untere Walze in eine dünnflüssige Appretmasse aus Gummi, Gelatine u. s. w. eintaucht. Hieran schließen sich Trocknen, Brechen, Pressen, u. s. f. an. Für undurchlässige Stoffe (Schirmstoffe) werden Fettappreturen gebraucht, welche Wachs, Paraffin u. s. w. enthalten, die die Undurchlässigkeit bewirken und den Glanz des Stoffes erhöhen. Besondere Appreturen verlangen dann auch die Seidensamte, Plüsche, dann die Seidenbänder, Litzen u. s. w.

Die Appretur der Kunstseide erfolgt in ähnlicher Weise und auf denselben Maschinen wie diejenige der anderen Textilfasern, insbesondere der Baumwolle und Seide; doch muß der geringeren Festigkeit der Faser wegen, namentlich in nassem Zustande, eine besondere Vorsicht obwalten.

Appretur der Leinengewebe u. s. w.

Grobe Leinenstoffe, die vielfach aus Hanfgarn allein oder mit Leinengarn zusammen erzeugt werden, kommen ohne weiteres in den Handel bzw. werden bloß stark kalandriert (Pack- und Sackleinwand). Andere Leinengewebe werden teils gewaschen oder gepantscht, d. h. von Schlichte und Schmutz befreit, andere, insbesondere die besseren Qualitäten, gebleicht wie Tafeltücher, Bettücher, Vorhänge, Servietten u. s. w. Viel Leinengewebe wird auch gefärbt; weniger ist das Bedrucken üblich. Die Bleiche selbst, die zum Teil der Baumwollbleiche ähnelt, soll unter Gespinstfasern (s. d.) besprochen werden. Die gebleichten Gewebe werden in ähnlicher Weise wie die Baumwollgewebe gestärkt; die Appretmasse enthält meist Stearin, Wachs oder Seife als Zusatzstoffe. Hierauf erfolgt das Trocknen, dann das Glätten, welches vielfach noch auf der Mangel vorgenommen wird. Außerdem finden der Stampfkalander und der Walzenkalander Verwendung, je nachdem mehr oder weniger Glanz oder mehr oder weniger ausgesprochene Moirierung verlangt wird.

Die Jutegewebe werden gesengt oder geschoren, um die Härchen zu entfernen; hierauf wird für Weichglaceappretur mehrfach durch die Kalander passiert. Wird harte, wenig glänzende Appretur verlangt, so werden die Stoffe, wie bei der Baumwolle, mit Stärkeappret und Leim auf dem Foulard geklotzt, dann auf dem Rahmen getrocknet und fertiggestellt.

Die Hauptverwendung der Jutegewebe ist die Sackfabrikation; ein Teil dient auch als Vorhangstoffe, Portièren, und wird bedruckt. Da die Muster nicht waschecht zu sein brauchen, so wird bloß getrocknet, dann kurz gedämpft und nach schwachem Kalandrieren fertiggestellt.

Literatur: J. DÉPIERRE, Traité des apprêts. 3. Aufl., Paris 1904 (Baudry & Cie). — MASSOT, Appreturanalyse. 2. Aufl. (Springer). — GUIGNET-DOMMER-GRANDMOUGIN, Blanchiment et apprêts, teinture et impression. 1 vol. Paris 1895 (Gauthier-Villars & Co.). — GROTHE, Die Appretur der Gewebe. Berlin 1882 (Springer). — G. MEISSNER, Der praktische Appreteur. Leipzig 1875 (Weigel). — ROMEN, Bleicherei, Färberei und Appretur von Baumwoll- und Leinenwaren. Berlin 1895. — P. GARDNER, Mercerisation und Appretur. 2. Aufl. (Springer). — K. FRIEDLER, Die Appretur der Bänder und Litzen. Leipzig 1913. — H. LAGACHE, Apprêt des tissus de laine peignée. Paris 1914 (Dunod). — P. MONTAVON, L'apprêt des tissus. Paris 1924 (Eigenverlag). — J. MERRITT MATTHEWS, The Textil Fibers. London 1924 (Sohn Wiley & Sons). *E. Grandmougin.*

Apyron (JOH. A. WÜLFING, Berlin), acetylsalicylsaures Magnesium. Darstellung nach *D. R. P.* 286 691 durch Behandeln von Acetylsalicylsäure mit Magnesiumoxyd bei Gegenwart von Aceton. Verwendung wie Acetylsalicylsäure. *Dohrn.*

Aquarellfarben s. Malerfarben.

Äquimolekular sind solche Gewichtsmengen verschiedener Substanzen, die im Verhältnis ihrer *Mol.-Gew.* stehen. Äquimolekulare Lösungen enthalten im gleichen Volumen oder (was nicht ganz dasselbe ist) auf die gleiche Gewichtsmenge des Lösungsmittels äquimolekulare Mengen der gelösten Stoffe. Äquimolekulare Lösungen verschiedener Substanzen in demselben Lösungsmittel haben gleichen Siede- und Gefrierpunkt. *K. Arndt.*

Äquivalentgewicht. Das Äquivalentgewicht erhält man, indem man das Atomgewicht bzw. das *Mol.-Gew.* des betreffenden Stoffes durch seine Wertigkeit dividiert. Z. B. ist das Äquivalentgewicht des Aluminiums $27:3=9$, das Äquivalentgewicht der Schwefelsäure $^1/_2 H_2SO_4 = {}^1/_2 98 = 49$. *K. Arndt.*

Aräometer oder Senkwagen sind die bequemsten und in der Technik gebräuchlichsten, wenn auch nicht die genauesten Instrumente zur Messung des *spez. Gew.* von Flüssigkeiten. Die Aräometer dienen namentlich zur schnellen

Bestimmung des *spez. Gew.* von Säure-, Alkali- und Salzlösungen, ferner zur Untersuchung und Wertbestimmung von Milch, Spiritus, Most u. dgl. Die gebräuchlichste Form des Instruments ist das Skalenaräometer, das eine direkte Ablesung ohne Rechnung erlaubt, wenn man von gelegentlich nötigen Korrekturen für Kaliberfehler und Unterschied zwischen Meß- und Normaltemperatur absieht (vgl. u.). Die fast nie mehr gebrauchten Gewichtsaräometer können hier unberücksichtigt bleiben, ebenso die Präzisionsinstrumente für Spezialzwecke, wie sie in der Meeresforschung u. dgl. verwendet werden (großer Schwimmkörper, feiner Stengel).

Beschreibung und Erläuterungen. Ein Skalenaräometer besteht aus einem unten mit Schrot oder Quecksilber beschwerten Schwimmkörper von meist kreisrundem Querschnitt und dem angeschmolzenen dünnen, runden Stengel, der oben geschlossen ist und die Skala aus Papier enthält.

Da man dem Instrument früher häufig die Form einer Spindel gab, wird noch vielfach das Ganze „Spindel" genannt, mitunter auch nur der oberste Teil, den wir, um jedes Mißverständnis auszuschließen, mit dem jetzt gebräuchlicheren Ausdruck „Stengel" bezeichnen. — Befindet sich die zu untersuchende Flüssigkeit in engen Räumen, wie z. B. die Akkumulatorenschwefelsäure zwischen den Bleiplatten, so gibt man dem Schwimmkörper ausnahmsweise einen flachelliptischen Querschnitt. — Als Gefäßmaterial kommt, von ganz seltenen Fällen abgesehen (Flußsäurearäometer), nur Glas in Frage.

Bedingung ist für jedes Aräometer vollkommen senkrechtes Schwimmen, was symmetrische Gestalt des Instruments und symmetrische Verteilung des Ballastes zur Voraussetzung hat, sowie Konstanz des Stengelquerschnitts zur Vermeidung von Kaliberfehlern. Abb. 186 zeigt die mit Quecksilber gefüllte Form, in der das Quecksilber zur Temperaturmessung benutzt wird. Abb. 187 zeigt die gewöhnliche Form mit Schrotballast.

Das Aräometer sinkt in jeder Flüssigkeit so weit ein, daß das Gewicht der verdrängten Flüssigkeit gleich dem Gewicht des ganzen Aräometers, vermehrt um das des capillaren Wulstes an der Berührungsstelle von Glas und Flüssigkeitsoberfläche ist. In spezifisch schweren Flüssigkeiten sinkt das Instrument also weniger tief ein als in leichten. Durch geeignete Abstimmung von Volumen und Ballast des Schwimmkörpers, von Länge und Weite des Stengels hat man es in der Hand, für welche *spez. Gew.* das Aräometer bis an den Ansatz oder bis an das Ende des Stengels eintaucht, d. h., welches der Meßbereich und wie groß die Empfindlichkeit des Instruments ist. Ausgenommen für „Sucharäometer" wird man aus praktischen Gründen den Meßbereich nicht zu groß, d. h. den Stengel nicht zu lang nehmen und lieber mit Aräometersätzen arbeiten. Ein in der Praxis erprobter Satz von 6 Stück enthält z. B. folgende Meßbereiche: 0,700—0,850; 0,850—1,000; 1,000—1,200; 1,200—1,450; 1,450—1,700; 1,700—2,000. Daneben gibt es für Spezialzwecke viele Modelle mit besonderen kleinen Meßbereichen („Milchprober", „Akkumulatorenprüfer" u. s. w.).

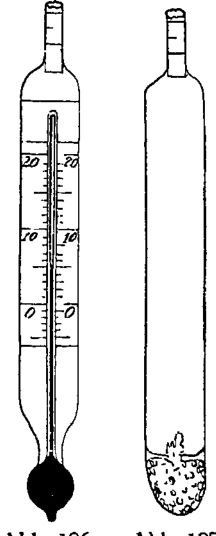


Abb 186. Abb. 187.
Aräometer.

Da der Stengelquerschnitt gegen den des Schwimmkörpers klein ist, entsprechen gleichen Differenzen im *spez. Gew.* nicht gleiche Abschnitte des Stengels, vielmehr rücken die Teilstriche, wenn diese direkt das *spez. Gew.* angeben, nach oben hin immer weiter auseinander. In der Technik wird aber viel mit gleichmäßig durchgeteilten, sog. Gradaräometern gearbeitet (vgl. folg. Abschn.). Um durch den Einfluß der Capillarität nicht große und veränderliche Fehler zu erhalten, darf der Stengelquerschnitt nicht zu klein und muß namentlich die Stengeloberfläche sauber sein, besonders bei der Untersuchung verdünnter, wässeriger Lösungen. Ist die Meßtemperatur von der Normaltemperatur, bei der das Instrument geeicht ist (meist 15°,

neuerdings 20°), erheblich verschieden, so hat man eine Korrektur anzubringen, die sich auf die Änderung des Aräometervolumens beschränkt, wenn die Teilung direkt das *spez. Gew.* angibt. Da der kubische Ausdehnungskoeffizient des Glases 0,000025 ist, ist für jeden Grad über Normaltemperatur 0,0025% vom *spez. Gew.* abzuziehen, für jeden Grad unter Normaltemperatur ebensoviel zuzuzählen. Gibt die Teilung willkürliche Grade oder bei Spezialinstrumenten direkt den Prozentgehalt an, so kompliziert sich die Korrektur und muß nach Spezialtabellen vorgenommen werden.

Verschiedene Teilungen. Neben der rationellen Teilung der Skalen nach *spez. Gew.* sind in der Technik von alters her noch einige willkürliche Teilungen in Gebrauch, deren einziger Vorzug darin besteht, daß die Skalen gleiche Intervalle haben. Es wäre ganz dringend zu wünschen, daß stets nach *spez. Gew.* statt nach den willkürlichen Graden gerechnet würde. Denn diese alten Skalen sind unscharf oder unpraktisch definiert. Namentlich bei der gebräuchlichsten, der nach BAUMÉ (*Bé*), ist das der Fall; diejenige für leichte Flüssigkeiten ist nicht organisch an die für schwere angeschlossen; die Skala ist öfter reformiert worden, so daß eine ganze Reihe von verschiedenen *Bé*-Skalen in Gebrauch ist, die sich überdies auf verschiedene Normaltemperaturen beziehen.

Die wichtigste ist die „rationelle *Bé*-Skala" mit der Normaltemperatur 15°. Bedeutet d die Dichte einer Flüssigkeit bei 15°, auf Wasser von gleicher Temperatur, nicht von 4°, als Einheit bezogen, so sind die Grade dieser *Bé*-Skala für schwere Flüssigkeiten ($d > 1$) mit d durch die Formel verknüpft: $Bé_{15^0} = 144{,}3 - \frac{144{,}3}{d}$. Ist d hingegen kleiner als 1, so gilt die Formel: $Bé_{15^0} = \frac{146{,}3}{d} - 136{,}3$. Für schwere Flüssigkeiten gibt die folgende Tabelle I die Beziehung zwischen der wahren Dichte, auf Wasser bei 4° als Einheit bezogen, und rationellen Graden *Bé* an.

Tabelle I.

d 15/4	$Bé_{15^0}$	d 15/4	$Bé_{15^0}$	d 15/4	$Bé_{15^0}$	d 15/4	$Bé_{15^0}$
1,00	0,13	1,22	26,13	1,44	44,18	1,66	57,45
1,02	2,95	1,24	28,03	1,46	45,55	1,68	58,48
1,04	5,67	1,26	29,88	1,48	46,89	1,70	59,49
1,06	8,29	1,28	31,66	1,50	48,18	1,72	60,48
1,08	10,81	1,30	33,40	1,52	49,45	1,74	61,44
1,10	13,23	1,32	35,08	1,54	50,68	1,76	62,39
1,12	15,57	1,34	36,71	1,56	51,88	1,78	63,30
1,14	17,83	1,36	38,29	1,58	53,05	1,80	64,20
1,16	20,01	1,38	39,83	1,60	54,19	1,84	65,94
1,18	22,12	1,40	41,32	1,62	55,30	1,85	66,37
1,20	24,16	1,42	42,77	1,64	56,39		

Tabelle II.

Vergleich eines Aräometers nach TWADDLE (Normaltemperatur 60° F = 15⁵/₉° C) mit einem Dichtearäometer und einem Aräometer mit rationeller *Bé*-Skala (Normaltemperatur für beide 15° C).

°Tw.	Dichte	$Bé_{15^0}$	°Tw.	Dichte	$Bé_{15^0}$	°Tw.	Dichte	$Bé_{15^0}$	°Tw.	Dichte	$Bé_{15^0}$
0	0,99906	− 0,01	48	1,23883	27,92	96	1,47860	46,79	144	1,71838	60,40
4	1,01904	+ 2,82	52	1,25881	29,77	100	1,49858	48,09	148	1,73836	61,36
8	1,03902	5,54	56	1,27879	31,56	104	1,51856	49,36	152	1,75834	62,31
12	1,05900	8,16	60	1,29877	33,29	108	1,53855	50,59	156	1,77832	63,23
16	1,07898	10,68	64	1,31875	34,97	112	1,55853	51,79	160	1,79830	64,13
20	1,09896	13,11	68	1,33873	36,61	116	1,57851	52,96	164	1,81828	65,01
24	1,11894	15,45	72	1,35871	38,19	120	1,59849	54,11	168	1,83826	65,87
28	1,13892	17,71	76	1,37870	39,73	124	1,61847	55,22	172	1,85824	66,70
32	1,15890	19,89	80	1,39868	41,22	128	1,63845	56,31	176	1,87822	67,53
36	1,17889	22,00	84	1,41866	42,67	132	1,65843	57,37	180	1,89820	68,35
40	1,19807	24,04	88	1,43864	44,08	136	1,67342	58,15			
44	1,21885	26,02	92	1,45862	45,46	140	1,69839	59,41			

Tabelle III.

Wenn ein richtiges Aräometer mit rationeller *Bé*-Skala ($Bé_{15^0}$) die in der ersten und letzten Spalte verzeichneten Grade anzeigt, gibt ein in derselben Flüssigkeit bei derselben Temperatur schwimmendes Aräometer nach:

Bé 15°	*Bé*	*Bé* holland	*Bé* amerik.	BALLING	BECK	BRIX, FISCHER	STOPPANI	*Bé* 15°
mit den Normaltemperaturen (in Graden)								
15⁰	17,5⁰	12,5⁰	15⁰	17,5⁰	12,5⁰	15,625⁰	15,625⁰	15⁰
0	+ 0,05	— 0,04	0,00	+ 0,07	— 0,05	+ 0,03	+ 0,01	0
4	4,12	+ 3,95	+ 4,02	5,61	+ 4,66	11,12	4,61	4
8	8,19	7,95	8,04	11,15	9,38	22,21	9,22	8
12	12,25	11,94	12,06	16,70	14,09	33,29	13,82	12
16	16,32	15,93	16,08	22,24	18,81	44,38	18,42	16
20	20,39	19,92	20,10	27,78	23,52	55,47	23,02	20
24	24,46	23,92	24,12	33,32	28,23	66,55	27,62	24
28	28,52	27,91	28,14	38,86	32,95	77,64	32,22	28
32	32,59	31,90	32,16	44,41	37,66	88,73	36,82	32
36	36,66	35,90	36,17	49,95	42,38	99,82	41,42	36
40	40,73	39,89	40,19	55,49	47,09	110,90	46,02	40
44	44,79	43,88	44,21	61,03	51,80	121,99	50,63	44
48	48,86	47,87	48,23	66,58	56,52	133,08	55,23	48
52	52,93	51,87	52,25	72,12	61,23	144,16	59,83	52
56	56,99	55,86	56,27	77,66	65,94	155,25	64,43	56
60	61,06	59,85	60,29	83,20	70,66	166,34	69,03	60
64	65.13	63,84	64,31	88,74	75,37	177,43	73,63	64
68	69,20	67,84	68,33	94,29	80,08	188,51	78,23	68

Alkoholometrie. Neben den Gewichtsprozenten Alkohol werden noch vielfach die „Volumprozente nach TRALLES" benutzt; die Aräometerskalen enthalten häufig beide Angaben. Die Volumprozente drücken aus, wie viel Liter reiner Alkohol, bei 15,56° C gemessen, in 100 bei derselben Normaltemperatur abgemessenen Litern Gemisch enthalten sind. Infolge der Kontraktion beim Mischen und der recht verschiedenen Ausdehnung von reinem und verdünntem Alkohol ist die TRALLESsche Rechnung unbequem; sie sollte durch die offiziell eingeführte Angabe der Gewichtsprozente ersetzt werden.

Die folgende Tabelle IV dient zur Umrechnung der abgelesenen TRALLESschen Volumprozente in Gewichtsprozente Alkohol.

Tabelle IV.

Vol.-% Tralles	*Gew.-%*	*Vol.-%* Tralles	*Gew.-%*	*Vol.-%* Tralles	*Gew.-%*	*Vol.-%* Tralles	*Gew.-%*	*Vol.-%* Tralles	*Gew.-%*
0	0,04	20	16,39	40	33,54	60	52,31	82	76,00
2	1,66	22	18,08	42	35,33	64	56,35	84	78,37
4	3,27	24	19,76	44	37,13	66	58,40	86	80,80
6	4,88	26	21,44	46	38,94	68	60,48	88	83,28
8	6,50	28	23,13	48	40,78	70	62,59	90	85,82
10	8,12	30	24,85	50	42,64	72	64,74	92	88,44
12	9,75	32	26,57	52	44,53	74	66,92	94	91,16
14	11,39	34	28,29	54	46,44	76	69,13	96	93,99
16	13,05	36	30,03	56	48,37	78	71,39	98	96,95
18	14,72	38	31,78	58	50,33	80	73,68	99	98,51

Weitere Tabellen sowie die Eichvorschriften u. s. w. findet man in dem „Handbuch der Aräometrie" von J. DOMKE und E. REIMERDES. Berlin, Julius Springer, 1912.

W. A. Roth.

Arbeit. Nach der Definition der Mechanik ist Arbeit gleich dem Produkte aus der wirkenden Kraft und dem Weg ihres Angriffspunktes, also kurz:

$$\text{Arbeit} = \text{Kraft} \times \text{Weg}.$$

Nimmt man als Einheit der Kraft das Kilogrammgewicht, d. h. die Kraft, mit welcher die Schwerkraft der Masse 1 *kg* an der Erdoberfläche (im Meeresniveau unter 45°

Breite) anzieht, und als Längeneinheit 1 *m*, so erhält man als technische Einheit der mechanischen Arbeit 1 *mkg*. Ob die Arbeit etwa darin besteht, daß 1 *kg* 10 *m* hoch oder 10 *kg* 1 *m* hoch gehoben werden, bleibt sich für die Arbeitsleistung gleich; das Produkt ist in beiden Fällen 10 *mkg*. Ebenso ist es hier gleichgültig, in welcher Zeit die Arbeit geleistet wird. In der Praxis dagegen kommt es gewöhnlich sehr darauf an, in welcher Zeit eine bestimmte Arbeit erledigt wird; man fragt z. B. bei Dampfmaschinen nach der in der Zeiteinheit von ihnen geleisteten Arbeit, nach dem „Effekt". Die technische Einheit des Effektes ist die Pferdekraft (*PS*), gleich einer Leistung von 75 *mkg* in der Sekunde. Durch Multiplikation mit der Zeit, während welcher die betreffende Maschine ihren Effekt erfüllt, erhält man die von ihr geleistete Arbeit:

$$\text{Arbeit} : \text{Zeit} = \text{Effekt}. \quad - \quad \text{Effekt} \times \text{Zeit} = \text{Arbeit}.$$

Wissenschaftliche Einheit der Arbeit ist das Erg, die Arbeit, welche geleistet wird, wenn man gegen die absolute Einheit der Kraft (Dyne) den Weg 1 *cm* zurücklegt. Die Arbeit 10^7 Erg bezeichnet man mit dem Namen Joule. Ein Effekt von 10^7 Erg in der Sekunde heißt ein Watt. Eine Pferdekraft ist gleich 736 Watt.

Einheit der Wärmearbeit ist die Calorie (*Cal.*). Die in der Wissenschaft übliche *Cal.* ist gleich der Wärmemenge, welche 1 *g* Wasser von Zimmertemperatur um 1^0 erwärmt. Die Beziehung zwischen der *Cal.* und der mechanischen Arbeit ist durch die mechanische Wärmetheorie festgelegt:

$$1\ Cal. = 41{,}89 \cdot 10^6\ \text{Erg}.$$

In der Technik nimmt man gewöhnlich den 1000fachen Wert, die große Calorie (*Kcal.*), die 1 *kg* Wasser um 1^0 erwärmt, als Einheit (*W. E.* = Wärmeeinheit).

Einheit der elektrischen Arbeit ist die Wattsekunde. Zwischen der Wattsekunde und der *Cal.* besteht die Beziehung

$$1\ \text{Wattsekunde} = 0{,}238\ Cal.$$

Beispiel. Ein elektrischer Strom von 200 *Amp.* durchfließt eine Kupferschiene und erleidet dabei einen Spannungsabfall von 0,085 *V*; es werden dann in der Sekunde $200 \times 0{,}085$ *V-Amp.* = 17 Watt geleistet und dadurch $17 \cdot 0{,}238$ = rund 4 *Cal.* in jeder Sekunde der Schiene zugeführt.

In der Technik pflegt man die elektrische Arbeit nach Kilowattstunden (*KWh*), gelegentlich auch nach Kilowattjahren anzugeben:

$$1\ KWh = 36 \cdot 10^5\ \text{Wattsekunden}. \quad - \quad 1\ KWh = 1{,}36\ PSh = 866\ Kcal.$$

Beispiel. Gemäß dem FARADAYschen Gesetze sind zur elektrolytischen Abscheidung von 1 Grammäquivalent irgend eines Stoffes rund 27 (genauer 26,8) *Amp.-h* nötig. Beträgt die Badspannung bei einer Chlorkaliumelektrolyse 4 *V* und die Stromausbeute 85 %, so sind zur Gewinnung von 1 Grammäquivalent $KOH = 56\,g$ KOH $4 \cdot 27 : 0{,}85 = 127$ Wattstunden und für 1 *kg* Ätzkali $127 : 56 = 2{,}3$ *KWh* erforderlich. *K. Arndt.*

Arcanol, s. Atophan.

Arecolin, Arecaidin. Diese beiden Alkaloide finden sich neben Arecain, $C_7H_{11}NO_2 + H_2O$, Guvacin, $C_6H_9NO_2$, und Cholin in den Samen der Arecapalme (Areca Catechu L., A. Guvaca M.), den sog. Betelnüssen (Arecanüssen) vor. Arecolin, $C_8H_{13}NO_2$, ist der Methylester des Arecaidins, $C_7H_{11}NO_2 + H_2O$. Die Beziehung der beiden Verbindungen zueinander wurde zuerst von E. JAHNS festgestellt (*Arch. Pharmaz.* **229**, 669 [1897]). Arzneilich angewendet wird das Arecolin meist in Form seines bromwasserstoffsauren Salzes. In der Droge findet sich dieses Alkaloid zu etwa 0,5 % (*Ph. Helvet.* IV) an Gerbsäure gebunden vor.

Zur betriebsmäßigen Darstellung von ***Arecolin*** werden die gemahlenen Arecanüsse mit etwa 10 %iger Pottasche- oder Sodalösung gemischt und mit Äther extrahiert. Die vom Äther befreiten Auszüge sind sehr fettreich; sie werden bei gelinder Wärme im geschmolzenen Zustand mit verdünnter Essigsäure vollständig vom Alkaloid befreit, die erhaltenen Alkaloidlösungen filtriert, mit Pottasche alkalisch gemacht und das Alkaloid in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wird nach dem Trocknen mit Natriumsulfat abdestilliert, der verbleibende helle Sirup in absolutem Alkohol gelöst, mit starker wässeriger Bromwasserstoffsäure genau neutra-

lisiert und durch vorsichtige Zugabe von Äther zur Krystallisation gebracht. Die durchschnittliche Betriebsausbeute liegt bei 0,4—0,45% bromwasserstoffsauren Salzes; sie wird stark beeinflußt durch die korrekte Handhabung des obenerwähnten Mischverfahrens der zerkleinerten Droge mit Pottaschelösung. Das zu etwa 15—20% des Drogengewichtes abfallende Fett ist fast weiß, fest und findet guten Absatz zur Seifenfabrikation u. s. w.

Die reine Base kann aus dem bromwasserstoffsauren Salz gewonnen werden, indem man dieses mit Soda zerlegt und die Base in Äther aufnimmt. Die reine Base ist farb- und geruchlos und in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform leicht löslich, mit Wasserdämpfen flüchtig und siedet bei 209°, ist aber schon bei 100° verhältnismäßig stark flüchtig, was bei Isolierung der Base sehr zu beachten ist. Sie bildet leicht lösliche, meist krystallisierbare Salze, deren Lösungen mit Jodlösung, Bromwasser, Quecksilberchloridlösung, Kaliumwismutjodid Fällungen geben, nicht aber mit Platinchloridlösung und Tanninlösung (*D. A. B. 6,* Arecolin. hydrobromic.). Durch Erhitzen des Arecolins mit Salzsäure auf 150° oder durch Kochen mit Kalilauge oder Jodwasserstoffsäure wird es unter Bildung von Arecaidin zerlegt, aus dessen methylalkoholischer Lösung es durch Veresterung mit Hilfe von Salzsäure zurückgebildet werden kann. Die Überführung des natürlich vorkommenden Arecaidins in Arecolin dürfte eine praktische Bedeutung für die Fabrikation wohl kaum haben.

Dem Arecolin fehlen charakteristische Reaktionen. Über das Verhalten gegenüber verschiedenen Reagenzien hat C. Reichard in *Pharmaz. Zentralhalle* **52**, 711 [1911] Angaben gemacht.

Zur Bestimmung des Arecolins in den Samen hat *D. A. B. 6* folgende Methode vorgeschrieben: 8 *g* mittelfein gepulverten Arecasamen übergießt man in einem Arzneiglas von 150 *cm*³ Inhalt mit 80 *g* Äther sowie nach kräftigem Umschütteln mit 4 *g* Ammoniakflüssigkeit und schüttelt das Gemisch 10′ lang kräftig durch. Nach Zusatz von 10 *g* getrocknetem Natriumsulfat schüttelt man nochmals 5′ lang durch, gießt die ätherische Lösung sofort nach dem Absetzen in ein Arzneiglas von 150 *cm*³ Inhalt, gibt 0,5 *g* Talk und nach 3′ langem Schütteln 2,5 *cm*³ Wasser hinzu. Nachdem man das Gemisch 3′ lang durchgeschüttelt hat, läßt man es bis zur Klärung stehen, filtriert 50 *g* der ätherischen Lösung (= 5 *g* Arecasamen) durch ein trockenes, gut bedecktes Filter in ein Kölbchen und destilliert etwa ²/₃ des Äthers ab. Den erkalteten Rückstand bringt man in einen Scheidetrichter, spült das Kölbchen 3mal mit je 5 *cm*³ Äther nach und gibt 5 *cm*³ $^n/_{10}$-Salzsäure und 5 *cm*³ Wasser in den Scheidetrichter. Hierauf schüttelt man 3′ ang, läßt die salzsaure Lösung nach vollständiger Klärung in ein Kölbchen abfließen und wiederholt das Ausschütteln noch 3mal in derselben Weise mit je 5 *cm*³ Wasser. Nun setzt man zu der salzsauren Lösung 2 Tropfen Methylrotlösung hinzu und titriert mit $^n/_{10}$-Kalilauge bis zum Farbumschlage. Hierzu dürfen höchstens 3,71 *cm*³ $^n/_{10}$-Kalilauge verbraucht werden, so daß mindestens 1,29 *cm*³ $^n/_{10}$-Salzsäure zur Sättigung der vorhandenen Alkaloide erforderlich sind, was einem Mindestgehalte von 0,4% Alkaloiden, berechnet auf Arecolin, entspricht (1 *cm*³ $^n/_{10}$-Salzsäure = 0,015511 *g* Arecolin, Methylrot als Indicator).

Das auch in einige Arzneibücher (*D. A. B. 6, Ph. Helvet.* IV) aufgenommene Bromhydrat (Arecolinum hydrobromicum $C_8H_{13}NO_2 \cdot HBr$, *Mol.-Gew.* 236,04) soll aus feinen, weißen, luftbeständigen Nadeln bestehen, die sich in Wasser und Weingeist leicht, in Äther und Chloroform aber schwer lösen und einen *Schmelzp.* von 170—171° zeigen. Die wässerige Lösung darf Lackmuspapier kaum röten und wird auch durch Kalilauge nicht gefällt. Das Salz ist ein starkes Herzgift und dient als Bandwurmmittel und Myoticum, als Ersatz des Physostigmins sowie hauptsächlich in der Tierheilkunde bei Kolik der Pferde als Abführmittel.

Das ***Arecaidin***, $C_7H_{11}NO_2 + H_2O$, ist die Carbonsäure des Arecolins. Bei der Darstellung des letzteren nach dem Jahnsschen Verfahren (vgl. E. Jahns, *Atch. Pharmaz.* **1891**, 669) findet es sich in dem ätherunlöslichen Alkaloidanteile. Indessen ist die Gewinnung einer reinen Verbindung hieraus schwierig. Zweckmäßig wird Arecolin mit Barytwasser gekocht, dann der Baryt mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisiert, filtriert und das Filtrat zur Trockne verdampft. Einmaliges Umkrystallisieren des Produktes aus 60—70%igem Weingeist genügt, um das Arecaidin vollkommen rein zu erhalten. So bildet es farblose, luftbeständige, bei 223—224° schmelzende Tafeln, welche in Wasser leicht, in starkem Weingeist wenig löslich und in Äther und Chloroform unlöslich sind.

Interessant in der Chemie des Arecaidins sind die Synthesen, die es als N-Methyltetrahydronicotinsäure erscheinen lassen und sowohl von dem cyclischen System der Nicotinsäure ausgehen wie auch von einfachen nichtcyclischen Verbindungen (JAHNS l. c.; H. MEYER, *Monatsh. Chem.* **23**, 22 [1902]; A. WOHL u. A. JOHNSON, *B.* **40**, 4712 [1907]). Aus diesen Synthesen ergeben sich die folgenden Formeln:

CH	CH	CH
$HC \quad C \cdot CO_2H$	$H_2C \quad C \cdot CO_2H$	$H_2C \quad C \cdot CO_2 \cdot CH_3$
$HC \quad CH$	$H_2C \quad CH_2$	$H_2C \quad CH_2$
N	$N \cdot CH_3$	$N \cdot CH_3$
Nicotinsäure.	Arecaidin.	Arecolin.

Vogtherr (*Klein*).

Argentamin (*Schering*), Liquor Argentamini, ursprünglich eine nach *D. R. P.* 74634 hergestellte Lösung von 8% Silberphosphat in einer 15%igen Äthylendiaminlösung, besteht gegenwärtig aus einer Lösung von 10 Tl. Silbernitrat und 10 Tl. Äthylendiamin in Wasser. Argentamin reagiert alkalisch und gibt weder mit eiweißhaltigen noch mit kochsalzhaltigen Lösungen Niederschläge. Injektionspräparat an Stelle von Silbernitrat. *Dohrn.*

Argentan s. Neusilber.

Argentine. Hierunter versteht man auf chemischem Wege hergestelltes, feinverteiltes Zinn. Zu seiner Gewinnung wird nach PUSCHER (Kunst und Gewerbe **1882**, 16) Zinnsalz in sehr verdünnter Salzsäure gelöst und in diese Lösung Zink in Form von Streifen oder Stäben hineingestellt. Hierbei schlägt sich dann das sehr fein verteilte metallische Zinn als graubraunes Pulver nieder, das filtriert und ausgewaschen wird. Es wurde im Jahre 1829 zuerst in England für den Zeugdruck verwendet, indem ein Gemisch von Argentine mit einer ammoniakalischen Caseinlösung angerührt und die so hergestellte Druckfarbe dann auf das Gewebe aufgetragen wurde. Durch heiße Kalander wurde dann der Metallglanz erzeugt. Heute dient Argentine hauptsächlich zur Herstellung von gestrichenem Metallpapier. Zu diesem Zweck wird die Argentine ähnlich wie beim Zeugdruck mit einem Klebemittel angerührt, auf weißes Papier aufgetragen und dieses durch Kalandrieren glänzend gemacht. *F. Ullmann.*

Argobol (*I. G.*) ist eine Kombination von Bolus alba mit Silberphosphat. Die 2% *Ag* enthält und nach dem *D. R. P.* 273 770 hergestellt wird. Als Streupulver bei nässenden Wunden und Gonorrhöe. *Dohrn.*

Argocarbon (*Heyden*), eine vegetabilische Kohle mit 0,5% *Ag*. Fäulniswidrig, bei Darmstörungen. *Dohrn.*

Argochrom (*Merck*) ist Methylenblausilber, durch Vereinigung von Methylenblaunitrat und Silbernitrat. 20% Silbergehalt. Braunes, grün schimmerndes Pulver, löslich in Wasser mit tiefblauer Farbe. Intravenös zu injizieren bei septischen Erkrankungen, 10%ige Lösung. *Dohrn.*

Argon s. Edelgase.

Aristochin (*I. G.* und *Zimmer*), Dichininkohlensäureester, das neutrale Carbonat des Chinins, wird erhalten nach *D. R. P.* 105 666 durch Einwirkung von Phosgen oder Diphenylcarbonat auf Chinin. Weißes, krystallinisches Pulver, *Schmelzp.* 189°, unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol. Chiningehalt 96,1%. Empfohlen als geschmackfreier Chininersatz ohne Nebenwirkungen, insbesondere bei Keuchhusten. *Dohrn.*

Aristol (*I. G.*), Dithymoldijodid, Thymotol, Thymolum bijodatum, wird dargestellt nach *D. R. P.* 49739 durch Fällen einer alkalischen Thymollösung

mit Jod-Jodkalium-Lösung und Trocknen des Niederschlags bei mittlerer Temperatur. Hellrotbraunes, voluminöses Pulver von schwach aromatischem Geruch, neutraler Reaktion, unlöslich in Wasser und in Glycerin, löslich bis auf einen geringen Rückstand in Alkohol, Äther und fetten Ölen. Jodgehalt rund 46%. Als Jodoformersatz bzw. in 10%iger öliger Lösung oder in Salbenform. *Dohrn.*

Arrak s. Äthylalkohol (Bd. **I**, 706) und Trinkbranntwein.

Arrowroot s. Stärke.

Arsacetin s. Arsenverbindungen, organische Bd. **I**, 603.

Arsalyt s. Arsenverbindungen, organische Bd. **I**, 609.

Arsen, *As,* Atomgewicht 75,00, bildet mit Phosphor und Antimon eine Gruppe von Elementen, die durch ihre Eigenschaften sowie den Bau und die äußere Form ihrer Verbindungen einander sehr nahe stehen. Arsen selbst ähnelt äußerlich den Metallen. Es tritt in mehreren allotropen Modifikationen auf, deren bekannteste das metallische, rhomboedrisch krystallisierende Arsen ist. *D* 5,726–5,728 Arsen ist metallglänzend, hat weißgraue, vielfach dunkelgraue bis schwarze Farbe ist nicht sehr hart und sehr spröde. Es verdampft bei etwa 449,5°, ohne vorher zu schmelzen. Der Dampf soll nach neueren Untersuchungen nicht citronengelb, sondern farblos sein. Die Dampfdichte ergibt bei 1300° die Formel As_4, bei 1750° As_2. Beim Abkühlen des Dampfes entsteht neben dem grauen auch amorphes schwarzes Arsen, von HITTORF und BETTENDORF entdeckt. Es hat das *spez. Gew.* 4,7 und geht bei etwa 360° in die graue — beständigste — Modifikation über. Gelbes, reguläres Arsen, durch schnelle, starke Abkühlung des Arsendampfes erhalten, ist in Schwefelkohlenstoff löslich und sehr unbeständig. D^{18} 2,026 (ERDMANN und REPPERT, *A.* **361**, 12 [1908]). Schließlich kann man Arsen auch in kolloidaler Form erhalten, wenn man Arsenverbindungen in alkalischer Lösung bei Gegenwart von Schutzkolloiden reduziert (*D. R. P.* 202 561; vgl. TH. SVEDBERG, *B.* **39**, 1712 [1906]). Über graues und braunes Arsen s. F. FRANK und C. EHLERS, *A.* **400**, 268 [1913], die in ihm nur verschiedene Zerteilungszustände des metallischen Arsens sehen.

Gepulvertes feuchtes Arsen erhitzt sich unter Oxydation zu Arsentrioxyd von selbst. An der Luft erwärmt, verbrennt es mit blaßblauer Flamme unter Entwicklung von Knoblauchgeruch, der nicht dem gebildeten Arsentrioxyd, sondern dem Arsen eigen ist; im Sauerstoffstrom verbrennt es mit glänzend weißem Licht. In Wasser ist das Arsen unlöslich, aber bei Gegenwart von Wasser und Luft bildet sich arsenige Säure, die in Wasser gelöst wird. Verdünnte Salpetersäure oxydiert Arsen zu arseniger Säure, *konz.* Salpetersäure, Königswasser und schmelzendes Nitrat zu Arsensäure. Chlor führt das Metall unter Lichterscheinung in Arsentrichlorid über, nascierender Wasserstoff in Arsenwasserstoff. Salzsäure ist bei Luftabschluß ohne Wirkung; bei Luftzutritt entsteht Arsentrioxyd, das weiterhin Arsentrichlorid bildet. Verdünnte Schwefelsäure wirkt nicht auf Arsen ein, *konz.* wird unter Bildung von arseniger Säure zu schwefliger Säure reduziert. Kochende Alkalilösungen oder schmelzende Alkalien geben unter Wasserstoffentwicklung arsenige Säure. Ein Gemisch von Arsen und Kaliumchlorat verpufft durch starken Schlag. Mit Metallen vereinigt sich Arsen zu meist spröden Legierungen. Beim oxydierenden Rösten geben Arsenmetalle neben Metalloxyden und arseniger Säure basisch arsensaure Metalloxyde, beim chlorierenden Rösten Arsenchlorid. Metallarsenide und Gemische von Arsen mit Schwermetallen geben, unter Luftabschluß erhitzt, ein Sublimat von metallischem Arsen, halten aber auch bei den höchsten Temperaturen einen Teil des Arsens fest.

Mit Sauerstoff bildet das Arsen zwei technisch wichtige Verbindungen, die arsenige Säure und die Arsensäure. Mit Schwefel bildet das Arsen das Arsentrisulfid und das Arsenpentasulfid, die von technischem Interesse sind. Zwei

Verbindungen des Arsens mit Wasserstoff sind bekannt, der gasförmige Arsenwasserstoff von der Formel AsH_3 und der feste Arsenwasserstoff von der Formel As_2H_2. Die Verbindungen des Arsens mit Chlor sind $AsCl_3$ und $AsCl_5$.

Alle Arsenverbindungen sind für alle Pflanzen und Tiere heftige Gifte. Sie vermögen ferner auch manche anorganisch-chemischen Reaktionen zu beeinträchtigen (Kontaktgifte). Wie andere Gifte können auch manche Verbindungen des Arsens in geeigneter Dosis als Heilmittel dienen. Man kann ferner durch Angewöhnung Tiere und Menschen bis zu einem beträchtlichen Grade arsenfest machen, so daß sie das Mehrfache der tödlichen Gabe ohne Schaden vertragen.

Geschichtliches. Im Altertum waren nur die beiden Verbindungen des Arsens mit Schwefel bekannt, das rote Schwefelarsen, Realgar, und das gelbe, Auripigment. Erstere Bezeichnung rührt von THEOPHRASTOS, letztere von PLINIUS her. Beide Substanzen fanden als Heilmittel und Malerfarben Verwendung. Im 8. Jahrhundert soll der Araber GEBER den weißen Arsenik, das Arsentrioxyd, entdeckt haben. Es wurde im 11. Jahrhundert durch Rösten von Schwefelarsen dargestellt, von ACIVENNA als giftiges Arsenicum album benannt und 4 Jahrhunderte später von BASILIUS VALENTINUS als Hüttenrauch bezeichnet, also um diese Zeit schon hüttenmännisch aus Erzen gewonnen. Arsenmetall wurde im 13. Jahrhundert aus Arsenik und den Schwefelarsenverbindungen durch Schmelzung erhalten, eine Tatsache, die nach BERTHELOT (*Ann. Chim.* [6] 13, 430 [1888]) schon den griechischen Alchemisten bekannt war. Aber erst gegen Ende des 17. Jahrhunderts wurde das Element durch Sublimation hergestellt. Die Arsensäure und der Arsenwasserstoff wurden 1775 von SCHEELE entdeckt. Ferner sind die Namen MACQUER (1746), CADET (1760), MONNET (1773), BERGMANN (1777), HAHNEMANN (1786), PROUST (1801) und V. ROSE (1806) u. a. m. mit der Geschichte des Arsens verknüpft.

Vorkommen. Die wichtigsten Arsenmineralien sind:

	Härte	*Spez. Gew.*	Kryst. Syst.	Gehalt an *As* %
Arsenkies (*FeAsS*)	5,5–6	5,9–6,2	rhombisch	46,1
Arsenikalkies ($FeAs_2$)	5–5,5	7,1–7,3	rhombisch	72,8
Auripigment (As_2S_3)	1,5–2	3,4–3,5	rhombisch	60,96
Realgar (As_2S_2)	1,5–2	3,4–3,6	monoklin	70,08
Gediegenes Arsen (*As*)	3–4	5,6–5,8	rhomboedr.	90–100

Unter diesen Erzen nimmt der Arsenkies die erste Stelle ein; er findet sich in größeren Mengen auf primären Lagerstätten; der Arsenkies ist häufig goldhaltig ebenso wie der Arsenikalkies. Auch Auripigment und Realgar kommen als primäre Erze in größeren Mengen auf nutzbaren Lagerstätten vor. Als sekundäre Bildungen finden sie sich bisweilen in der Oxydationszone der Arsenkiesvorkommen. Gediegenes Arsen bildet sich häufig in der Zementationszone solcher sulfidischer Lagerstätten, deren Erz einen Arsengehalt hat, als sog. Scherbenkobalt. Außerdem kommt gediegenes Arsen in derben Massen auf Gängen als primäres Erz vor. Die sulfidisch-arsenidischen Kobalt-Nickel-Erze des Kobalt-Distriktes (Canada) kamen vor 1914 mit 25–45% *As* auf den Markt und beeinflußten den Welt-Arsenmarkt ganz erheblich. Weiter ist noch zu erwähnen das Arsen-Gold-Kupfer-Vorkommen von Boliden in Schweden, Provinz Västerbotten, 40 *km* von der Küste entfernt und 10 *km* nördlich der Eisenbahn Bastuträsk—Skelletreå, dessen Ausbeutung in neuester Zeit in Angriff genommen wird und das so groß ist, das es in der Lage ist, auf lange Zeit nahezu den gesamten Bedarf der Welt an Arsen zu decken.

Ausgangsmaterial für die Herstellung der Arsenikalien (Arsen, Arsentrioxyd, rotes und gelbes Schwefelarsen, Arsensäure) sind folgende Mineralien:

Gediegenes Arsen (Scherben- oder Näpfchenkobalt, Fliegenstein), rhomboedrisch krystallisierend, meist feinkörnig bis dicht, in kugeliger oder traubiger Gestalt auftretend, kommt besonders im krystallinischen Schiefer- und Übergangsgebirge vor, meist vergesellschaftet mit Silber-, Blei-, Nickel- und Kobalterzen, gewöhnlich verunreinigt durch kleine Mengen Eisen, Kobalt, Nickel, Antimon, mitunter auch Gold. Die Hauptfundstätten befinden bzw. befanden sich im Harz, St. Andreasberg, ferner im Erzgebirge, Annaberg, Schneeberg, Marienberg, Freiberg, bei Joachimstal in Böhmen, außerdem in größeren oder geringeren abbau-

würdigen Mengen in Ungarn (Kapnik und Orawitza), in Norwegen (Kongsberg), in Frankreich (Allemont und St. Marie aux Mines), in Italien (Darden), in England (Cornwall), in Sibirien (Zmeoff), in Chile (Charnacillo), in Mexiko (Hidalgo und San Augustin) und endlich in Neu-Seeland (Kapanga-Mine).

Arsenkies, auch Arsenopyrit, Misspickel, Giftkies ($FeS_2 + FeAs_2$) enthält 46,1% Arsen, 34,3% Eisen und 19,6% Schwefel. Das Eisen ist häufig teilweise durch Kobalt (6—9%) ersetzt; auch enthält der Arsenkies bisweilen Silber und Gold in gewinnbaren Mengen. Krystallform rhombisch, kommt auch derb, in körnigen und stengeligen Aggregaten vor. Findet sich besonders häufig als (meist ungern gesehener) Begleiter von Silber-, Kobalt-, Nickel-, Zinn-, Blei- und Kupfererzen. Außer an den für gediegenes Arsen angegebenen Fundorten zu Reichenstein, Altenberg und Rothenzechau in Schlesien, zu Rotgülden und Mitterberg im Salzburgischen, zu Schladming in Steiermark, zu Sala in Schweden, in Floyd und Montgomerie (Amerika), im Audedepartement in Frankreich u. s. w.

Arsenikalkies, Arseneisen, derb als Lölingit, Fe_2As_3, mit 66,80% Arsen und 33,20% Eisen und krystallisiert als Leukopyrit, $FeAs_2$, mit 72,84% Arsen und 27,16% Eisen. Krystallisiert ebenfalls rhombisch. Meist derb und eingesprengt, findet er sich unter ähnlichen Verhältnissen wie Arsenkies, aber seltener, besonders zu Lölling und Räderzeche in Kärnten und zu Reichenstein in Schlesien. Das Reichensteiner Erz enthält 0,0022—0,0024% Gold.

Technische Bestimmungsmethoden.

1. Arsenprobe auf trockenem Wege: Um zu ermitteln, wieviel Arsen aus einem Arsenerz zu gewinnen ist, erhitzt man 20—50 *g* Arsen- oder Arsenikalkies, je nachdem Schwefel vorhanden ist oder nicht, mit oder ohne einen Zuschlag von Pottasche in einer Tonretorte 1—1½h lang allmählich bis zur Rotglut und läßt das sublimierte Arsen sich auf einem in die Retortenhalsmündung gesteckten, spiralförmig zusammengewickelten Eisenbleche absetzen. Das im Halse nicht kondensierte Arsen wird in einer als Vorlage dienenden Kupfertüte verdichtet, in welche der bis auf eine kleine Öffnung verschlossene Retortenhals einmündet. Das metallisch glänzende krystallinische Arsen wird gewogen. Man kann als Sublimationsapparat auch einen Tiegel anwenden, auf welchen ein anderer Tiegel als Vorlage gedeckt ist.

2. Arsenprobe auf nassem Wege: *a)* Gewichtsanalytisch. Indirekte Bestimmung nach der Methode von REICH und RICHTER aus dem arsensauren Silber. Bei Arsenikalien läßt sich diese Bestimmung verhältnismäßig einfach ausführen, wird aber bei den Erzen umso komplizierter, je mehr Schwermetall neben dem Arsen in ihnen vorhanden ist. Das Probegut wird mit Soda und Salpeter im Porzellantiegel geschmolzen, nachdem ein Aufschließen mit *konz.* chlorfreier Salpetersäure und Abdampfen zur Trockne vorhergegangen ist. Aus der Schmelze wird das gebildete arsensaure Alkali mit heißem Wasser ausgelaugt und abfiltriert. Das Filtrat säuert man mit Salpetersäure an, kocht zum Austreiben von CO_2 und NO_2 und neutralisiert mittels Ammoniaks mit der größten Vorsicht, bis die Lösung neutral reagiert. Erst dann wird Silbernitratlösung in geringem Überschuß zugesetzt und der Niederschlag (rotbraunes Silberarseniat, Ag_3AsO_4) abfiltriert. Den Silbergehalt desselben bestimmt man durch Abtreiben mit Blei in der Muffel oder durch Titrieren nach der VOLHARDschen Methode mit Rhodanammonium und berechnet hieraus den Arsengehalt ($1\,g\,Ag = 0{,}2315\,g\,As$). PLATTNER-RICHTERS Lötrohrprobierkunst, *Chem.-Ztg.* 9, 1613 [1885].

b) Das Arsen kann aber auch direkt als arsensaures Ammoniummagnesium bestimmt werden, da es in dieser Form sehr vollständig ausfällt. Bei dieser Bestimmung dampft man die Schmelze mit Salpetersäure zur Trockne, um die Kieselsäure zu beseitigen, und fallt das Filtrat mit Magnesiamixtur. Durch vorsichtiges Erhitzen wird der Niederschlag in pyroarsensaure Magnesia übergeführt und als solche gewogen.

Die beiden vorstehenden Methoden sind einfacher als die Wägung des durch Schwefelwasserstoff gefällten Schwefelarsens, obgleich hierzu das Erz durch Digestion mit Salzsäure unter Zusatz von chlorsaurem Kalium aufgeschlossen werden kann.

c) Auf maßanalytischem Wege läßt sich sowohl die arsenige Säure wie die Arsensäure direkt bestimmen. Die Titrierung der arsenigen Säure nach MOHR geschieht durch Jod in alkalischer ($NaHCO_3$-) Lösung unter Zusatz von Stärkelösung: $As_2O_3 + 4J + 2H_2O = As_2O_5 + 4HJ$.

Wenn die Lösung des Probegutes — wie immer nach dem Aufschließen von Arsenerzen — Arsensäure enthält, muß diese vorher in heißer saurer Lösung durch schwefligsaure Salze oder durch Einleiten von schwefliger Säure zu arseniger Säure reduziert werden. Hierauf wird mit Natriumcarbonat übersättigt und die stark verdünnte Lösung titriert. Das Reaktionsende wird durch die Bläuung der zugesetzten Stärkekleisterlösung angezeigt. 1 cm^3 *n*-Jodlösung = 0,00495 *g* arsenige Säure.

d) Destillationsprobe nach LEDEBUR. Das Erz wird vorsichtig mit Kaliumchlorat und Salzsäure aufgeschlossen. Die Lösung gibt man mit Ferroammoniumsulfat oder Hydrazinsulfat sowie Salzsäure in einen Destillationskolben und destilliert das Arsentrichlorid unter weiterem Zusatz von Salzsäure in eine Vorlage. In dem erhaltenen Destillat wird das Arsen nach *c)* titrimetrisch bestimmt.

Herstellungsmethoden. Die Gewinnungsmethoden des Arsens und seiner technisch wichtigen Verbindungen (Arsenikalien) beruhen auf der großen Flüchtigkeit des Arsenmetalls, seiner Sauerstoff- und seiner Schwefelverbindungen.

Darstellung des metallischen Arsens. Metallisches Arsen verbrennt schon bei 180° zu dampfförmiger As_2O_3. Unter Luftabschluß verflüchtigt sich Arsen erst bei höherer Temperatur zwischen 270° und 370°. Die bei etwa 450° erzeugten Arsendämpfe verdichten sich in Vorlagen bei einer nur wenig unter 450° liegenden Temperatur zu krystallinischen Massen. Liegt aber die Temperatur der Vorlage wesentlich unter der Temperatur der Dämpfe, so bildet sich bei Gegenwart anderer Gase ein amorphes dunkelgraues Pulver.

Das metallische Arsen (Fliegenstein, graues Arsen, Kobaltum) wurde früher durch Reduktion von arseniger Säure erhalten, indem man das Gemenge von arseniger Säure und Holzkohle in Tonröhren, welche in einen Ofen eingebaut und mit Vorlagen versehen wurden, vorsichtig erhitzte. Hierbei sublimiert jedoch noch vor Beginn der Reduktion ein beträchtlicher Teil unveränderter arseniger Säure ab, und man erhält nur ein schwarzgraues Produkt, welches mit arseniger Säure gemischt ist. Das Verfahren ist deshalb sehr wenig geeignet und daher nicht in Gebrauch.

Die jetzt allgemein übliche Gewinnungsweise des metallischen Arsens besteht im Zersetzen von Arsenkies oder Arsenikalkies durch Erhitzen unter Luftabschluß, wobei man ein Sublimat von metallischem Arsen und einen Rückstand von Schwefeleisen bzw. ein Gemenge von Eisen und Arseneisen erhält. Bei Arsenkies ist der Vorgang folgender:

$$1.\ 2\,FeAs_2 + 2\,FeS_2 = As_4 + 4\,FeS;$$

bei Arsenikalkies

$$2.\ Fe_2As_3 = 2\,FeAs + As.$$

Die Rückstände sind stets noch erheblich arsenhaltig und werden durch eine oxydierende Röstung auf arsenige Säure zugute gemacht, ehe sie abgesetzt werden.

Bei Verhüttung von Arsenkies findet zu Anfang der Erhitzung eine geringe Sublimation von Schwefelarsen statt, die man aber dadurch einzuschränken sucht, daß man zum Erze etwas gebrannten Kalk, ev. auch Pottasche, zuschlägt, wodurch Schwefel gebunden wird. Als Apparat zur Arsengewinnung dient ein Galeerenofen (Abb. 188), der zwischen 2 Pfeilern eingespannt ist, die einen Blechmantel nebst daraufgesetzter Esse zum Abzuge der Metalldämpfe u. s. w. tragen. Die Röhren, Arsenkrüge genannt, sind aus feuerfestem Ton hergestellt und werden in 4 Reihen, an jeder Längsseite des Rostes je 2 Reihen übereinander, aufgestellt. Vor das äußere Ende der Krüge werden Vorlagen vorgelegt. Die Verbindungsstellen zwischen Krug und Vorlage werden mit Ton gut verschlossen. Die Arsenkrüge

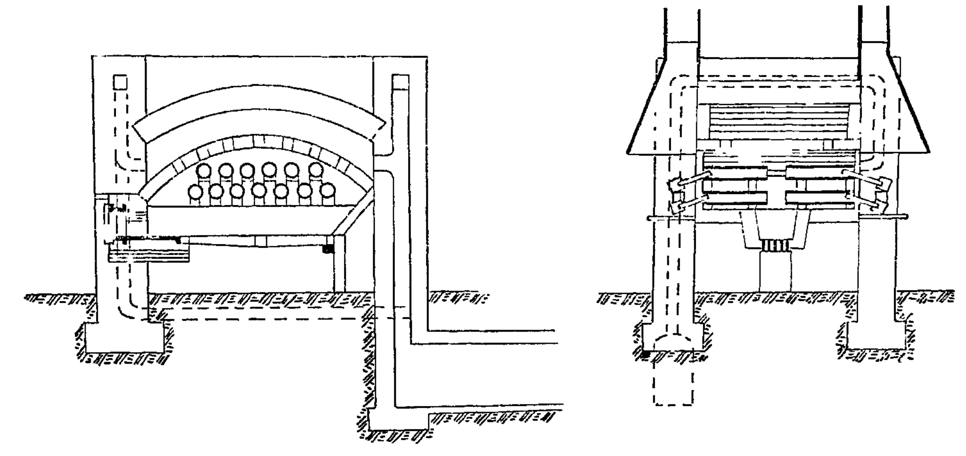


Abb. 188. Galeerenofen zur Gewinnung von Arsen.

haben im allgemeinen 120—150 *mm* lichte Weite, 660—720 *mm* Länge bei 30 *mm* Wandstärke und fassen jeder etwa 30 *kg* Beschickung.

Die Öfen für Gewinnung des metallischen Arsens sind im allgemeinen 3,5 *m* lang, 2,5 *m* hoch und 2,35 *m* breit; rechtwinklig zur Lage der Arsenikkrüge ist eine Rostfeuerung angelegt, die den Ofen fast in seiner ganzen Länge durchschneidet und gewöhnlich eine Rostfläche von etwas über $^1/_2$ m^2 besitzt. Vermittels kleiner Beschickungskellen wird das gut getrocknete Erz in die Krüge gefüllt. Alsdann wird zum Erwärmen der Krüge zunächst ein gelindes Feuer unterhalten. Darauf wird ein spiralförmig zusammengerolltes Eisenblech von etwa 300 *mm* Länge so in den Krug gesteckt, daß es ungefähr 10 *cm* in den Krug und ebenfalls etwa 10 *cm* in die angesetzte Vorlage hineinragt; man bezweckt dadurch, die Bildung von krystallischem Arsen zu begünstigen. Die Vorlagen werden erst angesteckt, wenn sich Arsendämpfe zu zeigen beginnen. Das Feuer wird dann verstärkt und durch die Schieber der Füchse im Ofengewölbe geregelt. Die Dauer des Prozesses beträgt je nach dem Arsengehalt der Beschickung 8—12^h. Der Prozeß ist beendet, wenn durch die geöffneten Vorlagetüren keine Arsendämpfe mehr entweichen. Man versucht auch an dem Klange beim Beklopfen der zusammengerollten Bleche, Fliegensteinbleche genannt, den Fortgang bzw. das Ende des Prozesses zu erkennen; ein dumpfer Klang zeigt an, daß der Prozeß noch nicht beendet ist, ein heller Klang bekundet sein Ende. Der Ofen wird dem Erkalten überlassen, alsdann entfernt man aus dem aufgerollten Bleche recht vorsichtig die angesetzten Arsenlamellen, die einen besonders lebhaften Glanz besitzen und direkt in den Handel gehen. Die Lamellen verlieren indessen nach einiger Zeit auf der Oberfläche ihren Glanz; durch Behandlung mit einer kochenden Kaliumbichromatlösung, der eine geringe Menge Schwefelsäure zugesetzt wird, soll sich dieser Überzug ohne Schwierigkeit entfernen lassen. Bei gut geleitetem Betriebe setzt sich in den Fliegensteinblechen nur festes Arsen ab, in den Vorlagen hingegen pulverförmiges Arsen, besonders in den kälteren Teilen derselben, gemengt mit dem leichter sublimierbaren Schwefelarsen; dieses aus den Vorlagen gewonnene Produkt geht entweder zum Prozesse zurück oder wird, was meist der Fall ist, zur Herstellung von Rotglas benutzt; die Rückstände werden auf arsenige Säure verarbeitet und dann, wenn sie noch gewinnbare Metalle enthalten, den entsprechenden Hüttenprozessen zugeführt. Das Ausbringen beträgt von dem vorgelaufenen Arsen gewöhnlich etwas über 60% metallisches Arsen und etwa 10% eines Gemenges von pulverförmigem Arsen und Schwefelarsen.

Ein in der Literatur vorgeschlagenes Verfahren (*D. R. P.* 245 149) soll eine vorteihaftere Ausnutzung von Schwefelarsenerzen ermöglichen. Sie werden mit Natriumsulfat, Kohle, Schwefeleisen (Pyrit u. s. w.) und ev. Soda zusammengeschmolzen. Man erhält neben der Schlacke ein Gemisch von Arsentrioxyd und Sulfoarseniat, aus dem man das Arsen durch Reduktion mit Eisen und Kohle abscheidet. Über die Ausführung des Verfahrens ist nichts bekannt.

In Reichenstein ist es während des Krieges nach einem nicht bekanntgegebenen, von SCHÄRFE stammenden Verfahren gelungen, metallisches Arsen frei von arseniger Säure durch Reduktion von arseniger Säure herzustellen.

SIEMENS & HALSKE (*D. R. P* 67973; *Ztschr. angew. Chem.* **6**, 291 [1893]) lösen natürliche oder künstlich hergestellte Arsensulfide in Alkalisulfiden auf und elektrolysieren die entstandenen Sulfosalze ohne Diaphragma. Das Arsen scheidet sich an der Kathode aus.

Das metallische Arsen findet in Friedenszeiten nur geringe technische Verwendung. Es wird zu 0,4—0,8% dem Blei zur Herstellung von Schrotmetall zugesetzt. Bei gewissen Kupfer-Zinn-Legierungen (Spiegelbronze) werden bis 2% zugefügt, wodurch der Glanz und die Politurfähigkeit erhöht werden. Kupfer, dem man eine gewisse Festigkeit geben will, setzt man neben Nickel Arsen zu. Derartige Kupfersorten finden Verwendung zur Darstellung von Feuerbuchsen, Stehbolzen u. s. w. (*Metall u. Erz* **6**, 616 [1909]). Im Kriege fand das metallische Arsen überdies unter anderem Verwendung als Ersatz für roten Phosphor für die Unterkörper der Artilleriegeschosse und namentlich als Ersatz für Antimon zur Herstellung von Schrapnellkugeln.

Anorganische Arsenverbindungen.

1. Arsentrichlorid, *$AsCl_3$*, wurde schon von GLAUBER (1648) beschrieben. Farbloses Öl, das an der Luft raucht und bei -18^0 erstarrt. Kp_{760} 130,2°; D_{20} 2,1668. Wasser zerlegt es in Salzsäure und arsenige Säure. Die Reaktion ist umkehrbar. Die Verbindung löst sich leicht in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und vielen Benzolderivaten, flüchtigen und fetten Ölen. Diese Eigenschaft hat man ausnutzen wollen, um Gase und Flüssigkeiten zu entarsenieren (*D.R.P.* 179 513, 179 514, 184 325, 194 864, 195 437, 195 578).

Das Arsentrichlorid bildet ein wichtiges Zwischenprodukt bei der Herstellung von Kampfgasen (s. Kampfstoffe, chemische). Man erhält es durch Einwirkung von trockenem Chlorgas auf metallisches Arsen oder von Salzsäure auf arsenige Säure, am besten durch Umsetzung von arseniger Säure mit Schwefelmonochlorid nach der Gleichung: $2 As_2O_3 + 6 S_2Cl_2 = 4 AsCl_3 + 3 SO_2 + 9 S$.

2. Arsenoxyde. *a) Arsentrioxyd* (arsenige Säure, weißer Arsenik, Giftmehl, Arsenglas), As_2O_3. Die arsenige Säure tritt in mehreren Modifikationen, in 2 Krystallformen und im amorphen Zustande, auf. Die krystalline Modifikation bildet sich bei der Sublimation von Arsen unter Luftzufuhr, wenn die Dämpfe rasch und stark abgekühlt werden, derart, daß die Säure aus dem dampfförmigen Zustand direkt in den festen Zustand übergeht, ohne daß sie Gelegenheit hat, durch den geschmolzenen Zustand in den festen überzugehen. Dagegen entsteht die amorphe Modifikation, das sog. weiße Arsenglas, wenn die Dämpfe nur so weit abgekühlt werden, daß die arsenige Säure als geschmolzene Masse sich in der Kondensationsanlage ansammelt. Die erhaltene durchsichtige glasige Säure wird jedoch bei längerem Aufbewahren trübe, dann milchweiß und undurchsichtig und schließlich so weich und mürbe, daß das Material leicht zerrieben werden kann. Es ist die amorphe Modifikation in die krystallinische übergegangen. Mit dieser Umwandlung haben gleichzeitig *spez. Gew.* und Löslichkeit der arsenigen Säure eine Veränderung erfahren.

Als Ausgangsmaterialien für die Gewinnung von arseniger Säure kommen außer den obengenannten Mineralien noch arsenhaltige Kupfer-, Blei-, Nickel-, Kobalt- und Zinnerze sowie arsenhaltige Hüttenprodukte wie Speisen, Flugstaub u. s. w. und Schwefelarsen von der Reinigung der Kammersäure in Schwefelsäurefabriken in Betracht. Bei den Hüttenprozessen erhält man ebenso wie bei der Verarbeitung von arsenhaltigen Kupfer- u. s. w. -Erzen die arsenige Säure als Nebenprodukt, das man bei der Gewinnung dieser Metalle erzeugen muß. Von den Arsenerzen kommt heute gediegenes Arsen wenig in Betracht, da es jetzt nur selten noch in größeren Mengen vorkommt. Das natürliche Schwefelarsen findet sich in der Natur meist so rein vor, daß seine Verarbeitung im allgemeinen auf das wesentlich besser bezahlte Schwefelarsen des Handels üblich ist. Als Ausgangsmaterialien kommen von den Arsenmineralien also nur Arsenikalkies und Arsenkies in Betracht. Daneben kommen die obenerwähnten Mengen als Nebenprodukt gewonnener arseniger Säure aus der Abröstung von Erzen für den Markt in Frage. Der Arsenikalkies des Handels hat etwa 47% *As*, 22% *Fe*, 23% *S* neben geringen Mengen von SiO_2, Al_2O_3, CaO, der Arsenkies dagegen 40–44% *As*, 33–37% *Fe*, 19–22% *S*. Besonders wertvoll werden diese Erze, wenn sie Edelmetalle, namentlich Gold, in gewinnbaren Mengen enthalten – so die Arsenerze, wie sie in Schweden jetzt mit 30% *As*, 2,5% *Cu*, 60- 80 *g Au* pro 1 *t* und 150 *g Ag* pro 1 *t* in großen Mengen gewonnen werden. – In diesem Falle sind die Edelmetallwerte der Erze so groß, daß die erzeugte arsenige Säure so gut wie kostenlos auf den Markt geworfen werden kann.

Verarbeitung. Die Arsenmetalle zeigen bei der oxydierenden Röstung ein ähnliches Verhalten wie die Schwefelmetalle. Sie zerfallen nach Erreichung der Dissoziationstemperatur und gehen in Metalloxyde und arsenige Säure über. Die arsenige Säure wird zum Teil mit dem Gasstrome abgeführt, zum Teil geht sie in

Arsensäure über. Die Bildung der Arsensäure wird veranlaßt durch direkte Oxydation der arsenigen Säure durch den Sauerstoff der Luft, durch Kontaktwirkung, durch Oxydation durch höhere Metalloxyde und durch Zerfall der arsenigen Säure infolge Sauerstoffmangels bei Gegenwart von niederen Metalloxyden. Die erzeugte Arsensäure verbindet sich mit den Metalloxyden zu Metallarseniaten. Wirkt bei der Röstung dampfförmiges Schwefelsäureanhydrid, das bei der Röstung aus gleichzeitig vorhandenen Sulfiden entstehen kann, auf die Arsenide und Arseniate ein, so bilden sich aus ihnen Metallsulfate. Die gebildeten Arseniate sind im Gegensatz zu den Sulfaten zumeist in der Hitze beständig. Sie werden höchstens bei der in dem Röstofen herrschenden Temperatur in basische Arseniate übergeführt, die dann nicht weiter zerlegt werden. Am wenigsten beständig sind die Eisenarseniate; es lassen sich die Eisenarsenide daher in Metalloxyd und absublimierende arsenige Säure überführen. Sehr beständig sind die Arseniate des Nickels und Kobalts. Es läßt sich also durch eine einfache oxydierende Röstung nur ein Teil des Arsens als arsenige Säure gewinnen; es bleiben stets mehr oder weniger große Mengen Arsen in dem Röstrückstande zurück. Unter Umständen kann ein Zuschlag von Schwefelkies gegen Ende der Röstung günstig wirken, der durch die entstehende Schwefelsäure die Arseniate zerlegen kann. In vereinzelten Fällen kann auch ein Kohlenstoffzuschlag am Ende der Röstung oder während der Röstung für die Austreibung des Arsens vorteilhaft sein, indem er die gebildeten Arseniate zu Arseniden reduziert.

Die durch die oxydierende Röstung der arsenhaltigen Erze erhaltene arsenige Säure wird in Flugstaubkondensationsanlagen — Flugstaubkanälen und -kammern — oder in elektrischen Gasreinigungsanlagen (s. Elektrofilter) gewonnen. Sie ist meist noch mehr oder weniger verunreinigt, besonders in den dem Ofen zunächst liegenden Teilen der Kondensationsanlage, während in den ferneren Teilen reines, handelsfähiges Material gewonnen werden kann. Das unreine Material wird durch ein Umsublimieren in reine arsenige Säure übergeführt, die im allgemeinen durch Mahlen in die für den Handel übliche Pulverform gebracht wird. Durch einen entsprechend geführten Sublimationsprozeß kann man auch die amorphe Modifikation, das weiße Arsenglas, aus der umsublimierten arsenigen Säure erzeugen. Man hat also bei der Gewinnung der arsenigen Säure 3 Teilprozesse zu unterscheiden:

1. Gewinnung der rohen arsenigen Säure,
2. Reinigung der rohen arsenigen Säure,
3. Herstellung des weißen Arsenglases.

1. Die Röstung der arsenhaltigen Materialien erfolgte früher in Muffelöfen mit gemauerter oder eiserner Muffel. Diese hatten den Vorteil, daß infolge der getrennten Abführung der Röstgase und der Feuerungsgase eine Verunreinigung der gebildeten arsenigen Säure durch Ruß und Flugasche vermieden wurde. Sie erforderten aber einen sehr hohen Aufwand an Brennstoffen. Man arbeitet heute im allgemeinen mit Flammöfen, die man zur Erzielung einer rußfreien Flamme mit Koks- oder Gas- oder Halbgasfeuerung versieht. Man verbindet auch vielfach diese Flammöfen mit einer Fehlesse, in die man die Gase des Röstofens hineinführt, während man im Generator und im Ofen arbeitet, oder man versieht die Öfen auch mit 2 Füchsen, die in zwei getrennten Kondensationsanlagen arbeiten. Wenn in dem Generator oder im Flammofen irgendwie gearbeitet wird, führt man die Gase in die eine Kondensationsanlage, die die verunreinigten Gase aufnimmt. In der übrigen Zeit leitet man die Gase durch den zweiten Fuchs in die andere, für die reinen Gase bestimmte Kondensationsanlage. Man hat an Stelle der mit Hand betriebenen Flammöfen namentlich in England und Amerika Öfen mit mechanischer Bearbeitung der Erze, Telleröfen, wie den Brunton-Ofen, den Huntington-Heberlein-Ofen, Zylinderöfen, wie den Oxland-Ofen, den Howell-White-Ofen u. s. w., in Anwendung gebracht, aber es scheint so, als ob sie nicht in jeder Richtung die

Hoffnungen erfüllt hätten, die man auf sie gesetzt hat. Durch die dauernde Durcharbeitung des Röstgutes wird naturgemäß eine starke Flugstaubbildung veranlaßt, die für die Beschaffenheit des ausgebrachten Arsenmehles nicht günstig ist. Auch das Verblasen arsenhaltiger Materialien in Konvertoren ist in Anwendung (s. Blei).

In den verschiedenen mit Hand betriebenen Flammöfen, sog. Fortschaufelungsöfen, werden Posten von 0,5—1 *t* Arsenerz in 8—12^h auf den erreichbaren Arsengehalt abgeröstet. Die Austreibung des Arsens ist bei den verschiedenen Materialien sehr verschieden. Dementsprechend werden die Öfen in ihrer Größe verschieden ausgeführt.

Gewöhnlich werden 2 Röstherde zu einem Block mit ihren Längsseiten vereinigt. An den beiden freien Längsseiten des Ofenblocks befinden sich die Arbeitsöffnungen, deren Zahl 5—6 beträgt. Die Gesamtlänge eines solchen Doppelofens beträgt etwa 7,25—7,3 *m*, die gesamte Breite 4,8—4,9 *m*. Die lichte Breite der einzelnen Herde ist meist 1,75—1,9 *m*, die Länge gewöhnlich 6 *m*. Der Ofen ist flach eingewölbt, um die Wärme besser zusammenhalten zu können. Der Rost bzw. der Gasgenerator liegt an dem einen Ende des Ofens, die mit einem Schütttrichter versehene Aufgabeöffnung für die Erze am anderen. Die größten Öfen, deren Maße oben angegeben sind, setzen in 24^h 8—10 *t* Erz bei einem Brennstoffverbrauch von 150 *kg* pro 1 *t* durch. Die Leistungen der kleineren Öfen sind entsprechend geringer. Die Rückstände der Erze enthalten bei guter Abröstung nicht über 3% *As*, bei reinen Arsenkiesen und Arsenikalkiesen 1—1,5% *As*, oft auch noch darunter.

An alle Öfen sind Flugstaubkondensationsanlagen angeschlossen. Sie bestehen im allgemeinen aus Kanälen und Kammern, in denen sich die sublimierte arsenige Säure in Krystallform niederschlägt. Am vorteilhaftesten verwendet man für diese Zwecke zickzackförmige, von allen Seiten freistehende, auf Pfeilern ruhende Kanäle, die in der Nähe des Ofens aus Mauerwerk, in einiger Entfernung von ihm aus Bleiblech hergestellt werden. Man baut sie nach Möglichkeit ansteigend. In den Cornwaller Arsenhütten ist einer dieser Kanäle etwa 3200 Fuß lang und hat einen Inhalt von etwa 63 800 Kubikfuß. Maßgebend für die Kondensationskraft ist aber nicht der Fassungsraum, sondern die Ausdehnung der Oberfläche, da ja die Abkühlung und die Flächenberührung das Niederschlagen der dampfförmigen arsenigen Säure bewirken. Die früher verwendeten Gifttürme werden jetzt nicht mehr angewendet, da sie kostspielig in ihrer Anlage sind, die wirksame Abkühlung in ihnen gering und ihre Reinigung umständlich und lästig ist. Da die Kammern und Kanäle meist die arsenige Säure nicht vollständig niederschlagen, so führt man die Gase vielfach noch durch Trockenfilter, ehe man sie durch eine Esse ins Freie treten läßt; denn Flugstaubbestimmungen am Ende von Arsenofenkanälen mit 150—200 *m* Länge und 350—500 m^3 Rauminhalt ergaben bei den verschiedenen Arbeiten in den Röstöfen, beim Umsublimieren von Arsenmehl z. B. 0,2—0,3 *g* As_2O_3 und bis 4 *g* in 1 m^3 Gas beim Rösten von Erz.

Das Räumen von Flugstaubkammern und Kanälen geschieht periodisch, meist wenn der Ofen ausgebrannt wird. Dann wird das Arsenmehl in Karren aus dem durch leicht zu entfernende Mauerschilder zugänglichen Flugstaubkanal herausgefahren. Zuweilen verwendet man unten an den Kanälen angebrachte trichterförmige Ansätze, durch die man das Mehl auch während des Röstbetriebes entfernen kann. Verschiedentlich hat man auch die Kanäle mit einer mechanischen Transportvorrichtung in Form einer Transportschnecke versehen, mit deren Hilfe kontinuierlich oder in gewissen Zeitabständen das Mehl zum Austrag transportiert wird.

In neuerer Zeit hat man mit Vorteil auch die elektrische Gasreinigung — Verfahren Cotrell-Möller, vertreten durch die Metallurgische Gesellschaft, Apparatebau, Frankfurt a. M; Näheres s. unter Blei und Elektrofilter — zur Kondensation der arsenigen Säure in Anwendung gebracht. In diesen Anlagen hat man es in der Hand, durch entsprechende Größe und Anordnung derselben einerseits jedweden geforderten Reinheitsgrad der Gase und andererseits eine scharfe Trennung der einzelnen Sublimationsprodukte nach ihrer Reinheit zu erzielen. Es ist gelungen, bei der Röstung arsenhaltiger Schwefelkiese eine 100%ige Reinigung der Gase zu

erreichen, wie sie für die Schwefelsäurefabrikation nach dem Kontaktverfahren benötigt wird, und dabei ist es möglich, die einzelnen Kondensationsprodukte, die entstehen, durch fraktionierte Niederschlagung in mehreren hintereinander geschalteten Anlagen so voneinander zu trennen, wie es in Flugstaubkanälen möglich ist.

In Everett und Brinton ist durch automatische Einrichtungen dafür gesorgt, daß das Gut vom Einbringen des Erzes bis zur Verpackung nicht mehr mit Menschenhand in Berührung kommt (J. COWAN, *Ztschr. angew. Chem.* **18**, I, 179 [1905]).

2. Reinigung der rohen arsenigen Säure. Das aus dem Kondensationsraum gewonnene Giftmehl ist meist nur zu einem kleinen Teil als Handelsware zu verwerten. Das unreine Material wird durch eine einmalige oder mehrmalige Umsublimation raffiniert, dubliert. Dies geschieht gewöhnlich in besonderen, meist kleineren Öfen — Dublieröfen — von derselben Einrichtung wie die, in welchen die rohe arsenige Säure gewonnen wird. Bei diesen Öfen wird im allgemeinen Gasfeuerung angewendet. Die arsenige Säure wird durch einen heißgehaltenen Kanal in eine Kammer geführt, in welcher die Temperatur so hoch ist, daß die arsenige Säure dampfförmig bleibt, während den mechanisch mitgerissenen Beimengungen Gelegenheit geboten wird, sich abzusetzen. Darauf kommt die dampfförmige arsenige Säure in genügend große, entsprechend angelegte Kühlkammern, in denen sie sich niederschlägt. Die Kondensation kann auch in elektrischen Gasreinigungsanlagen erfolgen, wie oben angegeben. Die in den Öfen zurückbleibenden Rückstände werden wiederum auf arsenige Säure verarbeitet. Die sich meist in Krystallen niederschlagende reine arsenige Säure wird gemahlen und kommt, in Fässer verpackt, in den Handel. Die Ausbeute beträgt etwa 85%. Das Produkt ist nahezu chemisch rein.

Schließlich kann die Reinigung des rohen Arseniks auch in den weiter unten beschriebenen Weißglasöfen erfolgen. Man muß bei dieser Operation („Gröbemachen") die Temperatur so niedrig halten, daß keine Sinterung des rohen Giftmehls im Kessel eintritt. Bei Anwendung der richtigen Temperatur erhält man ein lockeres zartes Sublimat. Die Sublimation ist beendet, wenn ein in den oberen Teil des Apparates eingeführter blanker Eisendraht sich nicht mehr weiß beschlägt.

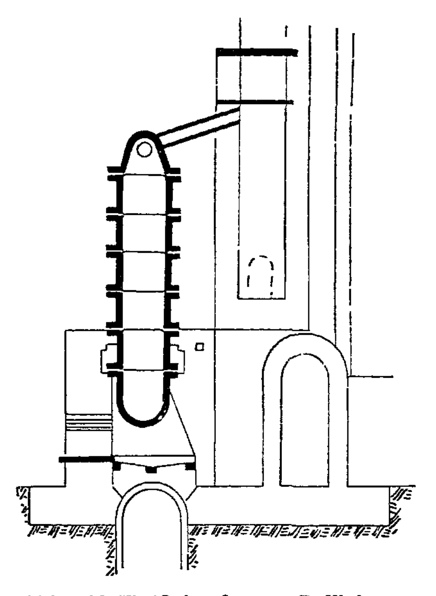


Abb. 189. Weißglasofen zur Raffinierung von Arsenik.

3. Herstellung des weißen Arsenglases. Dieses erfolgt durch einen Verdampfungsprozeß in geschlossenen Gefäßen, der so geleitet wird, daß die dampfförmige arsenige Säure an den auf etwa 400° erhitzten Wandungen des Kondensationsapparates sich ansetzen und zu einem weißen Glase zusammenschmelzen kann. Je größer die Spannung der Dämpfe ist, desto mehr und desto besseres Glas wird gewonnen. Der Raffinierofen, Weißglasofen, hat folgende Konstruktion (Abb. 189):

Ein gußeiserner Kessel, gewöhnlich 0,75 *m* tief und 0,55—0,6 *m* breit, vielfach mit besonderem auswechselbaren Bodenstück, dient zur Aufnahme der arsenigen Säure. Er trägt 4 mit Handhaben versehene Eisenzylinder — Trommeln genannt — von je etwa 0,4 *m* Höhe oder an ihrer Stelle einen einzigen Eisenblechzylinder von entsprechender Höhe. Als Schlußaufsatz dient ein Bleihut mit einem Eisenrohr, das in einen Kondensationsraum führt. Die Kessel müssen aus möglichst graphitfreiem Roheisen hergestellt sein. Andernfalls erhält man, weil Graphit die arsenige Säure reduziert, ein mehr oder weniger graugefärbtes minderwertiges Glas.

Jeder Kessel wird mit etwa 120—150 *kg* Giftmehl beschickt. Der Raffinierprozeß dauert 8—12h. Die Trommelwände werden so heiß gehalten, daß der Arsenik, der sich an ihnen festgesetzt

hat, zu einem Glase zusammenschmilzt. Ist die Temperatur zu hoch, so geht viel Material in die Flugstaubkammern über, ist sie zu niedrig, so setzt sich an dem Glase Arsenikstaub fest und macht es unansehnlich. Der Hüttenmann erkennt die richtige Temperatur daran, daß einige Wassertropfen an der zweiten Trommel unter Zischen schnell, an der dritten allmählich verdampfen. Der Ofen braucht 12–16h zum Erkalten. Das Weißglas bildet an den Trommelwänden eine 3–5 *cm* dicke Schicht. Die Ausbeute beträgt etwa 87,5% Glas, ferner 4% Mehl, der Rückstand ist etwa 6%.

In England ist eine etwas einfachere Apparatur in Anwendung (*Chemische Ind.* **19**, 54 [1896]).

Bei der Darstellung der arsenigen Säure sind die Kondensationsvorrichtungen so vollkommen zu gestalten, daß arsenige Säure nur in geringster Menge ins Freie gelangen und somit nicht die Nachbarschaft und ihre Bewohner schädigen kann.

Nach einem Vorschlage (*D. R. P.* 159 541) will man die Sublimation dadurch umgehen, daß man das Giftmehl in einer auf etwa 150° erwärmten eisernen Form einem starken Druck – etwa 2500 *Atm.* – aussetzt, am besten mittels einer gewöhnlichen Steinkohlenbrikettpresse. Es geht dann die arsenige Säure in die glasige Form über. Man erhält Stücke von bestimmter Größe, was für die Glasfabrikation von Wert ist, und verringert die Vergiftungsgefahr.

Andere Verfahren. In neuerer Zeit gewinnt man die arsenige Säure auch aus den Elektrolytlaugen der Kupferraffination und aus den Mutterlaugen von der Kupfervitrioldarstellung. In derartigen Anlagen wird die Mutterlauge eingedampft. Der Rest des Kupfersulfats krystallisiert mit dem Arsenik zusammen aus. Die Trennung erfolgt durch Behandlung mit Wasser.

Zu erwähnen ist noch die Verarbeitung der bei der Fuchsinfabrikation verbleibenden arsenhaltigen Rückstände und Laugen, da diese nicht in die Flüsse gelassen werden dürfen. Da das Arsensäureverfahren zur Herstellung von Fuchsin nicht mehr in Anwendung steht, so möge es genügen, auf die entsprechende ältere Literatur (*D. R. P.* 3216 [1877], *Jahrber. Chem.* **1876**, 997) hinzuweisen.

Ein Verfahren zur getrennten Gewinnung von Arsen und Schwefel aus arsenhaltigen Schwefelerzen schlagen im *D. R. P.* 331 068 A. Wyporek und Rheinisch-Nassauische Bergwerks- und Hütten-A.-G. in Stolberg vor. Sie treiben aus diesen Erzen das Arsen dadurch ab, daß sie die Erze bei Luftzutritt schnell einer hohen Temperatur aussetzen. Das Arsen entweicht innerhalb sehr kurzer Zeit, bevor nennenswerte Mengen Schwefel zu schwefliger Säure verbrennen können. Dieses Verfahren ist schon lange vorher für die Entfernung von Arsen aus Schwefelkiesen in Vorschlag gebracht worden.

Die Abröstung von Arsen-Schwefel-Erzen im Muffelofen verläuft derart, daß erst Schwefelarsen aus dem Erz absublimiert und in den heißen sauerstoffhaltigen Röstgasen augenblicklich zu As_2O_3 und SO_2 verbrennt, während das Schwefeleisen im übrigen kaum angegriffen wird. Erst bei höherer Temperatur und besonders nach längerer Zeit oxydiert sich allmählich der übrige Schwefel und das Eisen. Die ersten Versuche, dieses Verhalten der Schwefel-Arsen-Erze auszunutzen, sind im Anfang des Jahrhunderts in Muldenhütten gemacht worden. Ein Erz mit 20% *As*, 35% *S* ergab im Rostrückstande nach:

3h	0,3% *As*	und	35,0% *S*
7h	0,4% „	„	30,2% „
11h	0,5% „	„	29,4% „
15h	0,5% „	„	29,0% „

Der Rostrückstand ließ sich in einem besonderen Röstprozesse ohne Schwierigkeiten auf schweflige Säure abrösten, die zu Schwefelsäure verarbeitet wurde. Die direkte Abröstung der Arsen-Schwefel-Erze und die Verarbeitung der erhaltenen Röstgase auf Schwefelsäure bereiten dagegen erhebliche Schwierigkeiten. Bei Luftmangel sublimiert häufig Schwefelarsen unzersetzt, und es bilden sich oft Gemische von Schwefelsäure mit arseniger Säure oder Arsensäure, die an kühleren Stellen des Ofens und im Fuchskanale schmierende Ansätze bilden und zu Verstopfungen Anlaß geben. Bei Verwendung des Kammerprozesses zur Erzeugung von Schwefel-

säure geht Arsen in die Schwefelsäure, diese verunreinigend. Außerdem verursacht ein Arsengehalt der Röstgase einen abnorm hohen Aufwand an Salpetersäure. Schließlich ist das Arsenmehl in den Flugstaubkanälen vielfach durch freie Schwefelsäure verunreinigt. Dieser Säuregehalt macht ein Weiterverarbeiten bzw. Reinigen des Arsenmehls durch erneutes Umsublimieren unmöglich und muß vorher erst durch Auswaschen mit Wasser entfernt werden.

Nach dem *D. R. P.* 271 576 des Köln-Müsener Bergwerks-A.-Vereins in Creuzthal i. W. kann man arsenhaltige Eisenerze, Manganerze u. dgl. von ihrem Arsengehalte befreien und das Arsen als arsenige Säure gewinnen, wenn man den Erzen Schwefelkies oder Schwefelkiesabbrände zugibt und sie mit diesen zusammen erhitzt, u. zw. hat sich in den meisten Fällen zweckmäßig erwiesen, die Erhitzung in der Form eines oxydierenden Röstprozesses durchzuführen; jedoch ist dies nicht unbedingt notwendig. Im ersten Falle wird das gebildete Schwefelsäureanhydrid desarsenierend wirken, im zweiten Falle wird gebildetes Schwefelarsen ausgetrieben.

Eigenschaften. Arsentrioxyd kommt, wie oben angegeben, in einer amorphen und zwei krystallinischen Modifikationen vor. Erstere bildet das Weißglas mit muscheligem Bruch (*D* 3,720). Es ist die unbeständigste Form. Es löst sich reichlicher in Wasser als die krystallinischen Formen, die in regulären Oktaedern bzw. monoklinen Krystallen auftreten. Das amorphe Produkt geht bei Anwesenheit von etwas Feuchtigkeit unter Wärmeentwicklung in das oktaedrisch krystallisierte über. Letzteres hat D^{125} 3,6461. Bei 218° sublimiert es, ohne zu schmelzen. Beim Auskrystallisieren, besonders aus salzsaurer Lösung, zeigt es deutliche Luminescenz. Die wässerige Lösung schmeckt süßlich, unangenehm metallisch. Mit Kohle erhitzt, gibt Arsentrioxyd metallisches Arsen, mit nascierendem Wasserstoff Arsenwasserstoff, mit *konz.* Salzsäure Arsentrichlorid, mit Salpetersäure oxydiert Arsensäure, mit Schwefelwasserstoff Arsentrisulfid. Jodlösung entfärbt es unter Bildung von Arsensäure. Die Salze, Arsenite, sind mit Ausnahme des sauren Kaliumsalzes amorph. Die Alkalisalze sind leicht löslich. Mit Schwermetallsalzen geben sie Niederschläge wechselnder Zusammensetzung.

Arsenige Säure ist die bei weitem giftigste Arsenverbindung, zumal sie sich weder durch Farbe und Geruch noch durch auffallenden Geschmack zu erkennen gibt. 0,1 *g* erzeugt eine sehr schmerzhafte Vergiftung, die in wenigen Stunden, oft auch erst in einigen Tagen oder Wochen zum Tode führt. Äußerlich ruft Arsenik Geschwüre hervor. Seine Gewinnung erfordert deshalb viele Vorsichtsmaßregeln, um die Arbeiter vor Schaden zu bewahren. Gute Lüftung der Arbeitsräume, besondere Arbeitsanzüge für die Arbeiter, Schutz von Mund und Nase durch vorgebundene Schwämme, Schutz gegen die Einwirkung der arsenigen Säure, besonders der empfindlichen Körperteile, durch besondere Vorrichtungen, bequeme und in genügender Zahl vorhandene Badeeinrichtungen u. s. w. sind die Forderungen, die unbedingt in einem Arsenikhüttenbetrieb gestellt werden müssen, wenn man sich gesunde und leistungsfähige Arbeiter erhalten will. Zu bemerken ist noch, daß die Empfindlichkeit der einzelnen Leute gegen die arsenige Säure außerordentlich verschieden ist. Bei inneren Vergiftungen durch arsenige Säure, zu denen im allgemeinen kein Anlaß gegeben ist, kommt es darauf an, den noch nicht von den Organen gebundenen Anteil des Arseniks unschädlich zu machen, indem man ihn durch Brechmittel aus dem Magen entfernt oder ihn durch Eingabe chemischer Mittel – frisch gefälltes Eisenoxydhydrat, schwach gebrannte Magnesia, laues Eiweißwasser oder Milch, Seifen-, Zucker-, Kalkwasser u. s. w. – bindet.

Arsentrioxyd und seine Salze sowie die aus ihr gewonnene Arsensäure und ihre Salze haben eine recht beträchtliche Anwendung gefunden und sind die technisch wichtigsten Arsenikalien. In sehr geringen Dosen genossen, wirkt Arsenik auf die Gesundheit von Menschen und Tieren günstig ein. Es wird gegen Chlorose,

Epilepsie, Hautausschläge, bösartige Geschwülste, zum Ätzen der Zahnnerven, zum Teil direkt, zum Teil in alkalischer Lösung (FOWLERsche Lösung), gebraucht. Arsenfeste Bakterien sind als Heilmittel vorgeschlagen. Große Mengen Arsenikoxyd werden seiner antiseptischen und antiparasitären Wirkung wegen verwendet, so zum Präparieren von Fellen, Häuten, Vogelbälgen, zur Vertilgung von Mäusen, Ratten, Insekten (Fliegenpapier). In der Glasfabrikation dient Arsentrioxyd als Reduktions- bzw. Entfärbungsmittel.

Ein sehr beträchtlicher Teil des Arseniks wird weiterverbreitet auf Natriumarsenit, Arsensäure, SCHEELES Grün, Schweinfurtergrün, organische Heilmittel und wissenschaftliche Präparate.

Im Kriege fand die arsenige Säure im großen Maßstabe Verwendung zur Erzeugung von Kampfstoffen (s. d.), wie Diphenylchlorarsin, Phenylarsindichlorid, Phenylarsindicyanid, Lewisite u. s. w.

Natriumarsenit. Das technische Produkt kann durch Eindampfen von Natronlauge mit Arsentrioxyd gewonnen werden. Um aber das Eindampfen zu vermeiden, mischt man das Arsentrioxyd mit gepulvertem Ätznatron, bringt die Mischung auf Haufen und versetzt sie mit einer geringen Menge Wasser. Unter heftiger Reaktion, die schnell durch die ganze Masse fortschreitet, findet dann die Bildung des Natriumarsenits statt. Ein billigeres Verfahren besteht darin, aus einer Mischung von Arsenik und Soda unter Zusatz von Wasser Brote zu formen und diese in einer Art Backofen auf höhere Temperatur zu erhitzen. Das so erhaltene Salz ist völlig wasserlöslich und braucht nur gemahlen zu werden, um handelsfertige Ware zu bilden.

Die Lösung des Natriumarsenits dient namentlich in Rußland, Südafrika und Südamerika zur Vernichtung von Pflanzenschädlingen, zur Bekämpfung der Heuschreckenplage, der Krätzekrankheit der Tiere u. s. w. Besonders in Mischung mit Harzseifen, Ölen und Phenolen wird Natriumarsenit in großen Mengen als Viehwaschmittel gegen die Schaflaus (Tick) benutzt (*Chemische. Ind.* **42**, 14 [1919]; **49**, 979 [1926]). In tropischen und subtropischen Gegenden vertilgt man das Unkraut zwischen den Eisenbahnschienen mit Arseniklösungen, wofür heute wohl zweckmäßiger Natriumchlorat benutzt wird.

Französisches Natriumarsenit pur. pulv. hat 70–80% As_2O_3-Gehalt.

Schweinfurtergrün (Mitis-, Zwickauer-, Brixener-, Eislebener-, Leobschützer-, Würzburger-, Wiener-, Baseler- u. s. w. Grün), ist eine Verbindung von neutralem Kupferacetat mit arsenigsaurem Kupfer nach der Formel $Cu(C_2H_3O_2)_2 + 3\ Cu(AsO_2)_2$. Es wurde 1814 zuerst in der SATTLERschen Farbenfabrik in Schweinfurt fabrikmäßig aus basischem Grünspan und Arsenik dargestellt. Im Handel wird es gewöhnlich mit Schwerspat, Leichtspat, Chromgelb. Bleisulfat gemischt, um den hohen Herstellungspreis zu ermäßigen und seiner Farbe eine gewisse Abtönung zu geben. Daher stammen die verschiedenen Benennungen, Kaisergrün, Neugrün, Mineralgrün, Deckgrün u. s. w., die heute übrigens nur noch selten angetroffen werden.

Um ein schönes Schweinfurtergrün zu erzielen, muß man dem Grün genügende Zeit zur ungestörten Krystallisation geben, da hiervon in erster Linie die Schönheit der Farbentönung abhängt; bei Unachtsamkeit kann es vorkommen, daß überhaupt keine Krystallisation eintritt und man an Stelle des prächtigen Grüns eine unscheinbare, weißlichgrüngefärbte Substanz erhält. Die Ursache dieses Mißerfolges kann verschiedener Art sein, entweder unzureichende Wassermengen oder allzu häufiges oder unzeitiges Umrühren, oder es kann auch die Fällung zu heiß vorgenommen worden sein. Aber auch das verwendete Wasser spielt eine wichtige Rolle, ebenso wie die Beschaffenheit der Rohmaterialien.

Als Rohmaterial kommen für die Gewinnung ausschließlich Kupfervitriol, arsenige Säure, Soda und Essig in Betracht, während die älteren Vorschriften, die sich auf die Verwendung von basischem Grünspan und Arsenik beschränken, fast vollständig außer Gebrauch gekommen sind. Für die Herstellung werden in einem mit Dampfschlangen versehenen Bottich 40 *kg* reine Soda in etwa 50 *l* Wasser von 70–80° gelöst, 78 *kg* feingepulverter Arsenik hinzugefügt und durch Rühren und Einleiten von Dampf in Lösung gebracht. Unterdessen werden 93,5 *kg* Kupfersulfat in 250 *l* heißem Wasser gelöst. Nachdem sich die heiße Arseniklösung durch Stehen geklärt hat, läßt man sie möglichst rasch in den darunter stehenden Fällbottich fließen und sofort darnach die Kupfersulfatlösung, die klar und wenigstens 90° heiß sein muß. Als Fällungsprodukt entsteht arsenigsaures

Kupfer, dessen Bildung unter lebhafter Entwicklung von Kohlensäure vor sich geht, die durch vorsichtiges Mischen unterstützt wird. Wenn der olivgrüne Niederschlag von arsenigsaurem Kupferoxyd im Fällbottich etwa 10–20′ ruhig gestanden hat, kann die Zugabe des Essigs erfolgen, wobei die Temperatur des Niederschlages 82–85° betragen muß. Um eine allzu heftige Kohlensäureentwicklung zu vermeiden, muß die verwendete Essigsäure vorher stark verdünnt werden. Man versetzt daher 91,5 *kg* Essigsäure von 6° *Bé* mit der doppelten Gewichtsmenge Wasser (10–12°) und fügt alsdann so viel heißes Wasser dazu, bis die Mischung eine Temperatur von 20–22° angenommen hat. Ist die Reaktion normal verlaufen, so fängt nach der Zugabe des Essigs die Masse im Bottich an, Kohlensäure zu entwickeln, dann tritt ein Kräuseln der Flüssigkeit ein, und nach Ablauf von 10–15′ wird die Entwicklung der Kohlensäure lebhafter. Man darf nunmehr nur noch kurze Zeit vorsichtig umrühren, um die Krystallbildung anzuregen; zeigen sich keine Blasen mehr, so überläßt man die Flüssigkeit der Ruhe. Die bis jetzt immer noch schmutziggrüne Farbe des Niederschlages geht nun in ein lebhafteres Grün über, und nach Ablauf von etwa 1h ist die Bildung des Schweinfurtergrüns beendet. Nach weiteren 2–3h wird der Farbkörper mit heißem Wasser ausgewaschen, filtriert, gepreßt, in Stücke geschnitten und bei etwa 35° getrocknet. Als gesiebte Masse kommt er unter der Marke 707 in den Handel.

Schweinfurtergrün wird als Öl- und Wasserfarbe verwendet und ist in reiner Luft, welche keinen Schwefelwasserstoff enthält, sehr beständig. Man kann es durch Eiweiß auch auf Geweben fixieren. Wegen seiner Giftigkeit ist seine Anwendung sehr beschränkt; namentlich darf es nicht benutzt werden, wo es direkt mit der Haut in Berührung kommt oder staubförmig eingeatmet werden kann. Es dient jetzt hauptsächlich zur Vertilgung von Parasiten. In Amerika werden zu diesem Zweck nicht weniger als 2500 *t* jährlich verbraucht (E. MOLZ, *Ztschr. angew. Chem.* **26**, 687 [1913]). Der Farbenkörper stellt ein smaragdgrünes, licht- und luftbeständiges, in Wasser unlösliches Pulver dar. Beim längeren Kochen mit Wasser bräunt es sich unter Abgabe von Essigsäure. Es löst sich in starken Mineralsäuren, in Ammoniak und überschüssiger Kalilauge mit blauer Farbe. Aus der Lösung in Kalilauge scheidet sich beim Erwärmen rotes Kupferoxydul aus, ebenso wie beim SCHEELEschen Grün. Von letzterem kann es dadurch unterschieden werden, daß es beim Erhitzen im Glasrohr ohne Zusatz eines Acetats das widerlich riechende Kakodyl entwickelt.

Aus den bei dem Schweinfurtergrün abfallenden Mutterlaugen, die arsenige Säure, Essigsäure und gelöstes Schweinfurtergrün enthalten, wird durch Neutralisation mit Soda das sog. Sodagrün gewonnen. Nimmt man Kalkmilch zur Neutralisation, so entstehen die sog. Kalkarsengrüne, die eine bläulichere Farbentönung besitzen als das Schweinfurtergrün. In die gleiche Klasse gehört ferner das jetzt nur noch wenig gebrauchte kalkhaltige Braunschweigergrün und das Neuwiedergrün, das ein Gemisch von Schweinfurtergrün mit Schwerspat, Gips oder Blanc fixe darstellt und entweder durch Mischen des Schweinfurtergrüns mit diesen Materialien oder auf nassem Wege gewonnen werden kann. Schließlich sei noch das SCHEELEsche Grün (Mineralgrün, Schwedisches Grün) erwähnt, das allerdings fast aus dem Handel verschwunden ist. Es ist mehr oder weniger reines arsenigsaures Kupfer, $CuHAsO_3$, und wird hergestellt durch Lösen von arseniger Säure in Soda oder Pottasche und Ausfällen der Arseniklösung mittels heißer Kupfersulfatlösung. Die Farbe fällt umso gelber aus, je größer die bei der Herstellung verwendete Menge arseniger Säure ist; der reine Farbstoff entspricht obiger Formel, während die bläulicheren Tönungen größere Mengen von basischem Kupfercarbonat enthalten.

b) Arsensäure, H_3AsO_4, kommt in Form von Salzen vielfach natürlich vor, wird aber ausschließlich durch Oxydation von arseniger Säure hergestellt. Früher bediente man sich hierzu des Chlors (s. auch *A. P.* 1 515 079; *Chem. Ztrbl.* **1925**, I, 1002) oder des elektrischen Stromes, jetzt wohl meist nur noch der Salpetersäure (P. SCHOOP, *Dinglers polytechn. Journ.* **259**, 327 [1886]). Theoretisch könnte man mit einer bestimmten Menge Säure beliebige Mengen Arsenik umwandeln, da die bei dem Prozeß entstehenden Stickstoffoxyde durch den Luftsauerstoff und Wasser zu Salpetersäure regeneriert werden können. Bei der praktischen Ausführung der Oxydation hat man aber durch die Bildung niedrigerer Stickstoffoxyde unvermeidliche Verluste.

Die Anlage besteht aus Entwicklern, Absorptionsgefäßen, Neutralisier- und Eindampfpfannen. 6 Entwickler sind mit 5 Vorlagen in geeigneter Weise verbunden. Von den letzten führt ein Rohr zu den Kondensationstöpfen, aus denen die Gase in den Kamin treten. Der Entwickler ist ein etwa 300 *l* fassendes Tongefäß mit 3 Öffnungen, die mit Wasserverschluß versehen sind. Die mittlere, große, dient zum Eintragen des Arseniks, die zweite zum Einfüllen der Säure, die dritte zum Ableiten der Gase. Der Topf steht in einem Bottich mit Wasser, dessen Temperatur beliebig reguliert werden kann. Die Dämpfe jedes Entwicklers müssen erst 2–3 Vorlagen passieren, bevor sie in die eigentlichen Kondensationstöpfe gelangen. Überschäumende Flüssigkeit kann deshalb die letzteren nicht erreichen. Das Material der Tongefäße muß von sehr guter Beschaffenheit sein, da sie erhebliche Temperaturwechsel auszuhalten haben; deshalb wird in Amerika säurebeständiger Guß zum Bau der Apparate verwendet. Die Zahl der Kondensationstöpfe beträgt mindestens 60. Sie enthalten ein Gaszu- und -ableitungsrohr, eine Öffnung zum Nachfüllen von Wasser bzw. Salpetersäure und eine zum Ablassen der Säure. Letzteres geschieht, sobald sie die *D* 1,32–1,35 hat. Das Gefäß wird darauf mit dünner Säure beschickt.

In je einen Entwickler kommen 180 *kg* Salpetersäure (1,35–1,4) und 150 *kg* gepulverter Arsenik. Die Hauptreaktion findet bei 65° statt; ihre größte Heftigkeit erreicht sie bei 70°. Zuerst wird wenig Arsenik eingetragen, dann auf 70° erwärmt und das Material allmählich nachgegeben. Die Verarbeitung erfordert etwa 60^h. Zuletzt erhitzt man etwas stärker, läßt schließlich etwas erkalten und hebert die Masse in die Neutralisationspfannen. Je nachdem das Reaktionsprodukt einen Überschuß von Salpetersäure oder Arsenik enthält, wird es mit dem fehlenden Körper versetzt und bis zur völligen Beendigung der Gasentwicklung erwärmt. Man konzentriert dann auf 75° *Bé* und zieht den Syrup auf Fässer ab, kann aber auch zur Trockne eindampfen.

Sorgfältige Überwachung der Entwickler ist nötig, um ein Übersteigen der Flüssigkeit zu verhindern. Durch die lose aufliegenden Deckel strömt so viel Luft nach, als zur Oxydation der salpetrigen Säure erforderlich ist. Man gewinnt etwa 75% Salpetersäure zurück. Die entweichenden Stickstoffoxyde können in *konz.* Schwefelsäure aufgefangen werden (*Chemische Ind.* **1896**, 54). In England verwendet man große geteerte Sandsteintröge zur Oxydation des Arseniks. Man hat den Vorschlag gemacht, die Salpetersäure durch ein Gemisch von Salpeter und Arsensäure zu ersetzen, das in heißer Lösung den Arsenik oxydiert (MEBUS, *D. R. P.* 31149).

Im *E. P.* 255522 (s. auch *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **162**, 19) schlagen P. ASKENASY und E. ELÖD, Karlsruhe, vor, die Oxydation von Arsenik mit Stickoxyden oder Salpetersäure und Sauerstoff unter D r u c k vorzunehmen. Durch dieses Verfahren wird wohl die Regenerierung bzw. der Verlust von Stickoxyden verhindert, aber die Apparatur dürfte ziemlich kostspielig sein. Des weiteren hat die *BASF* in ihrem *D. R. P* 423276 gezeigt, daß die Oxydation von As_2O_3 bzw. ihrem Salze auch durchgeführt werden kann, wenn man die Verbindungen bei Gegenwart von Wasser unter Druck auf Temperaturen über den *Kp* mit sauerstoffhaltigen Gasen erhitzt. Dieses Verfahren dürfte wohl das zweckmäßigste sein zur Herstellung von Arsensäure und ihren Alkalisalzen aus Arsenik.

Die Darstellung der Arsensäure durch Oxydation von Arsenik mit Salpetersäure gibt zwar eine recht gute Ausbeute, verlangt aber eine verhältnismäßig teure Steinzeugapparatur und Anlagen zur Wiedergewinnung der Stickoxyde. Die Verwendung von Eisen-Silicium-Legierungen an Stelle von Steinzeug (La Revue des Produits Chimiques vom 28. Februar 1925), die gegen Säuren beständig sind, haben es jedoch in neuerer Zeit ermöglicht, die Oxydation in großen Quantitäten durchzuführen. Auch ist es in neuerer Zeit gelungen, die Frage der Wiedergewinnung der Salpetersäure für die Zwecke ihrer Verwendung für weitere Oxydation in wirtschaftlich zufriedenstellender Weise zu lösen. ULLMANN – persönliche Mitteilung – fand, daß sowohl Arsen als auch Arsenik durch Chlorate bei Gegenwart von Wasser außerordentlich leicht und quantitativ in Arsensäure übergeführt werden kann, wenn man als Katalysator geringe Mengen von Säure, insbesondere Salzsäure, hinzufügt. Bisher verwendete man als Katalysator die teuren Osmiumverbindungen (*B.* **46**, 1660 [1913]; s. auch B. WÄSER, *Metallbörse* **13**, 1785 [1923]).

Die technische Ausführung des Verfahrens geschieht in folgender Weise: Zu einem Gemisch von 10 Tl. Arsenik und 20 Tl. Wasser werden 0,7 Tl. Salzsäure *spez. Gew.* 1,1 hinzugefügt. In der Siedehitze wird dann eine wässerige Lösung von 3,8 Tl. Natriumchlorat in kleinen Anteilen einlaufen gelassen. Unter heftiger Reaktion, die durch die Geschwindigkeit der Hinzugabe des Chlorats geregelt werden kann, geht der Arsenik in Lösung, und die so erhaltene wässerige Lösung von Arsensäure, die als Verunreinigung nur Kochsalz und Spuren von Salzsäure enthält, kann leicht auf arsensaure Salze verarbeitet werden.

Eigenschaften. Arsensäure kann in rhombischen, zerfließlichen Krystallen der Formel $2H_3AsO_4+H_2O$ erhalten werden. Sie ist eine starke Säure, die Zink und Eisen unter Bildung von Metallarseniaten und Arsenwasserstoff löst. Bei 100° verliert sie das Krystallwasser, bei 140–180° geht sie in Pyroarsensäure, $H_4As_2O_7$, über. Aus dieser entsteht bei 200° Metarsensäure, $HAsO_3$, und schließlich bei Rotglut Arsenpentoxyd, As_2O_5 (*D* 4,086 bei mittlerer Temperatur). Die Reduktion liefert

Arsentrioxyd, unter Umständen auch Arsen und Arsenwasserstoff; Phosphorpentachlorid gibt Arsentrichlorid, Schwefelwasserstoff Arsenpenta- oder trisulfid. Die Arsensäure liefert 3 Reihen von Salzen, die mit den entsprechenden Phosphaten isomorph sind. Charakteristisch ist das rotbraune Silberarseniat und das schwerlösliche Magnesium-Ammonarseniat, das zur quantitativen Bestimmung der Säure dient.

Arsensäure ist ein sehr brauchbares Oxydationsmittel, das früher in großen Mengen zur Gewinnung von Fuchsin (s. d.) angewendet wurde. Recht gute Dienste leistet die Säure auch bei der Herstellung von Chinolinderivaten (C. A. KNÜPPEL, *B.* **29**, 704 [1897]; *D. R. P.* 87334), ferner von 2-Aminoanthrachinon (*BASF, D. R. P.* 256515). Endlich wird Arsensäure zur Herstellung von organischen Arsenverbindungen (s. d.) benutzt und als solche sowie in Form ihrer Salze in der Heilkunde gebraucht.

Die Arseniate haben sich in neuerer Zeit besonders als Mittel für die Schädlingsvernichtung eingebürgert. Neben dem Natriumarseniat werden Bleiarseniat, Kupferarseniat und namentlich Calciumarseniat verwendet. Die Erfahrungen, die man mit dem Calciumarseniat in den Vereinigten Staaten bei der Schädlingsvernichtung gemacht hat, haben dazu Anlaß gegeben, dieses Salz und andere Salze der Arsensäure für den angegebenen Zweck im großen Maßstabe in Anwendung zu bringen.

Bleiarseniat ist ein weißes, in Wasser kaum lösliches Pulver. Es spielt in der Schädlingsbekämpfung eine große Rolle. Man unterscheidet folgende hauptsächlichste Arten von Bleiarseniat: 1basisches Bleiarseniat, $PbH_4(AsO_4)_2$, 2basisches Bleiarseniat, $PbHAsO_4$, 3basisches Bleiarseniat, $Pb_3(AsO_4)_2$, 2basisches Bleipyroarseniat $PbH_2As_2O_7$, und Bleipyroarseniat, $Pb_2As_2O_7$, von denen das 2basische Bleiarseniat sich am geeignetsten als Insektenvertilgungsmittel erwiesen hat. Zu seiner Darstellung scheint die nachfolgende Methode nach *A. P.* 1 427 949 von A. O. ALLEN die beste zu sein.

Man löst in einer genau berechneten Menge Essigsäure und Salpetersäure Bleioxyd, wobei sich basisches Bleiacetat bildet: $3\,PbO + 2\,CH_3 \cdot CO_2H = (CH_3 \cdot CO_2)_2Pb \cdot 2\,PbO + H_2O$, das mit Arsensäure umgesetzt wird, wobei die Essigsäure wieder zurückgebildet wird:

$$(CH_3 \cdot CO_2)_2\,Pb \cdot 2\,PbO + 2\,H_3AsO_4 = Pb_3\,(AsO_4)_2 + 2\,CH_3 \cdot CO_2H + 2\,H_2O.$$

Die Salpetersäure verwandelt dann das entstandene neutrale Bleiarseniat in saures Bleiarseniat

$$Pb_3(AsO_4)_2 + 2\,HNO_3 = 2\,PbHAsO_4 + Pb(NO_3)_2.$$

Das Bleinitrat setzt sich mit Arsensäure um unter Rückbildung von Salpetersäure:

$$Pb(NO_3)_2 + H_3AsO_4 = PbHAsO_4 + 2\,HNO_3.$$

In der Praxis erhält man tatsächlich, den Reaktionsgleichungen entsprechend, die gesamte Essigsäure und Salpetersäure, sehr geringe Verluste abgerechnet, zurück.

Man gibt zu 600 *kg* Wasser 6,8 *kg* 70%ige Essigsäure und 0,7 *g* Salpetersäure von 40° *Bé.* Unter fortwährendem Rühren und Steigerung der Temperatur auf 48–49° trägt man 26,8 *kg* Bleioxyd ein. Sobald dieses verschwunden ist, fügt man 16,4 *kg* Arsensäure von 82% As_2O_5-Gehalt hinzu, saugt nach einiger Zeit das ausgefällte saure Bleiarseniat ab und wäscht es aus, bis das Gesamtvolumen des Filtrats wieder 600 *kg* beträgt. Die Ausbeute an Bleiarseniat beträgt 95%. Die Lösung wird erneut mit 26,8 *kg* Bleioxyd u. s. w. behandelt. Sie ergibt wiederum 97% Ausbeute. Bei der 3. Fällung muß der eintretende Verlust an Säuren (etwa 3%) ersetzt werden. Die Ausbeute bleibt die gleiche.

Die CALIFORNIA SPRAY CHEMICAL CO. (*Metall u. Erz* **1924**, 74) stellt Bleiarseniat in ähnlicher Weise aus in Wasser aufgeschlämmtem Bleioxyd mit gelöster arseniger Säure dar, wobei als Katalysatoren Essig- und Salpetersäure verwendet werden.

E. H. HERMAN erhält ein kolloidales und daher als Insektenvertilgungsmittel besonders geeignetes Bleiarseniat (La Revue des Produits Chimiques **29**, 31. Mai 1926), indem er Bleinitrat mit Biarsennatriumarseniat, u. zw. in Gegenwart von kolloidalen Schutzstoffen wie Gelatine, fällt.

Bleiarseniat kommt auch in Pastenform in den Handel.

Calciumarseniate. Es sind 3 Calciumarseniate bekannt, das Tricalciumarseniat, $Ca_3\,(AsO_4)_2 + 3\,H_2O$, das Dicalciumarseniat, $CaHAsO_4 +$ Aqua, und das Monocalciumarseniat, $CaH_4\,(AsO_4)_2 + H_2O$. Das erste Salz ist ein weißes Pulver und wird aus wässeriger Lösung von Arsensäure durch Zusatz von überschüssigem Kalkwasser erhalten. Das zweite Salz, als Mineral unter den Namen Haidingerit und Pharmakolith bekannt, ist ein weißes mehr oder weniger krystallines Pulver und wird

erhalten, indem man zu einer Lösung von Arsensäure so viel Kalkwasser setzt, daß die Flüssigkeit nur noch schwach sauer reagiert. Das dritte Salz besteht aus farblosen dünnen Blättchen, die sich ausscheiden, wenn man eine Lösung einer der beiden anderen Salze in Arsensäure eindampft.

Das Calciumarseniat des Handels entspricht nicht genau der Zusammensetzung des Tricalciumarseniates, da man das Fabrikat auf Grund praktischer Versuche derart erzeugt, daß es den unten angegebenen Anforderungen entspricht.

Das Calciumarseniat stellt man durch Oxydation von arseniger Säure mit Salpetersäure, Behandlung der Lösung mit Ätznatron und Fällung durch Kalkmilch dar (ST. J. LLOYD & A. M. KENNEDY). Dieses Verfahren wird im Interesse der Erzielung eines Produktes, das den Anforderungen genügt und billig zu erzeugen ist, modifiziert. Billiger und gebräuchlicher ist aber die direkte Herstellung aus Arsensäure und Kalkmilch (vgl. B. WÄSER, *Metallbörse* **13**, 1883 [1923]).

Die durch Oxydation von arseniger Säure mit Salpetersäure erzeugte Arsensäure, wie sie flüssig aus dieser Anlage kommt, wird mit Wasser gemengt, trifft mit Kalkmilch in einem Bottich zusammen; der erhaltene Brei von Calciumarseniat kommt, ohne ihn zuerst zu filtrieren, direkt in einen Trommeltrockner, der von einem kräftigen Luftstrom durchflossen wird. Das getrocknete Material wird dann noch gemahlen. Man hat sich auch mit der Frage beschäftigt, vom Calciumarsenit auszugehen und dieses durch Luft zu oxydieren. Nach den *D. R. P.* 300 209 und 365 366 von B. WÄSER ist diesem es gelungen, diese Oxydation mit sehr wenig Katalysator zu erreichen, indem man Metallsalze auf künstliche Chromsilicate und Vanadiumsilicate einwirken läßt. Die Angaben von WÄSER sind von DVORNIKOFF bestätigt worden (La Revue des Produits chimiques von 28. Februar 1925). Technische Bedeutung hat aber das Verfahren nicht.

LLOYD und KENNEDY, ALABAMA POWER CO, ist es gelungen, die Oxydation durch Elektrolyse auszuführen. Die arsenige Säure, die in Natronlauge im Verhältnis von 198 Tl. auf 250 Tl. *NaOH* gelöst wird (La Revue des Produits-Chimiques **29**, 31. Mai 1926), bildet eine Lösung von basischem Natriumarsenit. Wenn man diese zwischen Eisenelektroden elektrolysiert, so entwickelt sich an der Kathode Wasserstoff und ein geringer Niederschlag von Arsen. An der Anode wird nur wenig Sauerstoff entwickelt, da der Hauptteil desselben zu der Umwandlung von Arsenit in Arseniat verbraucht wird. Wenn die Oxydation beendet ist, wird die Lösung filtriert, um das metallische Arsen abzutrennen. Das Filtrat wird in eine wässerige Suspension von Calciumhydroxyd gegossen. Der Niederschlag von Calciumarseniat wird durch Filtration abgetrennt, gewaschen und getrocknet. Das Filtrat besteht im wesentlichen aus Natronlauge, welche konzentriert und zur Lösung neuer Mengen arseniger Säure benutzt werden kann: Die chemischen Vorgänge sind:

I. $As_2O_3 + 6\,NaOH = 2\,NaAsO_2 + 4\,NaOH + H_2O$;

II. $2\,NaAsO_2 + 4\,NaOH +$ elektrischer Strom $= 2\,Na_3AsO_4 + 2\,H_2$;

III $2\,Na_3AsO_4 + 4\,Ca(OH)_2 = (CaO)_4As_2O_5 + 6\,NaOH + H_2O$.

Als Ausgangsmaterial kann auch unreines Arsenmehl – 90–95% As_2O_3 – verwendet werden.

Gleich dem Bleiarseniat wird das Calciumarseniat in Amerika in kolossalen Mengen zur Bekämpfung von Pflanzenschädlingen verwendet. 1923 wurden beispielsweise in Amerika 32 Million. ℔ verbraucht (*Chemische Ind.* **49**, 402 [1926]), namentlich zur Vernichtung des „Boll weevill", für die sich das Calciumarseniat besonders wirksam erwies.

Der Boll weevill drang von Mexiko aus im Jahre 1892 in die Baumwollpflanzungen von Texas ein, bis er nahezu das ganze Baumwollgebiet der Vereinigten Staaten von Amerika verseuchte. Die Verluste an Baumwolle betrugen 1916 2 994 000, 1918 2 325 000, 1920 4 595 000, 1921 6 277 000 Ballen zu 500 ℔ zu 15 Cents per 1 ℔. Man schätzt die Verluste für die Zeit von 1909 bis 1923 auf mehr als 3 Milliarden $. Die Regierung der Vereinigten Staaten und die einzelnen Staaten haben über $1\frac{1}{2}$ Million. $ für wissenschaftliche Untersuchungen zur Bekämpfung des Boll weevill aufgewendet. An das als Streumittel zu verwendende Produkt werden folgende Forderungen gestellt: Es soll keinen hohen Gehalt an löslichem Arsen aufweisen, der den damit behandelten Pflanzen schädlich werden könnte. Es soll feinpulverig sein, um gleichmäßige Bestäubung auf den Pflanzen zu erzielen. Es soll als Trockengut leicht sein, um schnell zerstäubt werden zu können. Es soll sich leicht in Wasser suspendieren lassen, um bei Anwendung von Naßzerstäubung eine gleichmäßige Verteilung zu gewährleisten; nach der Naßzerstäubung soll es auf den Blättern fest antrocknen. Alle diese Eigenschaften sind dem Calciumarseniat in hohem Maße eigen.

In Amerika verlangt man vom Calciumarseniat, daß es mindestens 40% As_2O_5, höchstens 0,6% wasserlösliche Arsensäure und höchstens 1% Feuchtigkeit enthält. Das Schüttgewicht soll 0,28–0,345 = 80–100 $inch^3$/℔ betragen. Diese amerikanischen Mindestanforderungen werden wohl überall angenommen. In Deutschland gibt es keine einheitlichen Normen für das Produkt.

Kaliumarseniat wird durch Calcinieren eines Gemenges gleicher Teile Arsenik und Kalisalpeter in gußeisernen Zylindern, Auslaugen der Schmelze mit Wasser und Eindampfen u. s. w. dargestellt. Es bildet weiße Krystallkrusten der Formel KH_2AsO_4

(CL. WINKLER; cf. A. W. HOFMANNS Bericht über die Entwicklung der chemischen Industrie u. s. w. S. 969, Braunschweig 1877).

Kupferarseniat wird erzeugt durch Behandlung von Kupfersulfat und arseniger Säure mit Ammoniak.

Natriumarseniat erhält man am einfachsten durch Neutralisation von fertiger Arsensäure. Man könnte es auch durch Schmelzen von Arsenik mit Natronsalpeter erzeugen, zieht aber den ersten Prozeß vor. Als Nebenprodukt erhält man es auf folgende Weise beim Desarsenieren von arsenhaltigen Erzen, Speisen u. s. w.: Erhitzt man unter Luftzufuhr Arsen enthaltende Materialien unter Zusatz von calcinierter Soda, so erhält man arsensaures Natrium, das durch Wasser ausgelaugt wird (*D. R. P.* 214814). Durch Eindampfen der Flüssigkeit in eisernen Pfannen erhält man direkt marktfähige Ware. Das Verfahren ist brauchbar, eignet sich aber nur für ein Gut, das mindestens 30% Arsen enthält. Bei niedrigeren Arsengehalten des Ausgangsmaterials muß dieses vorher einem Anreicherungsprozeß unterzogen werden.

Recht erhebliche Mengen von Natriumarseniat fallen als Nebenprodukt bei der Raffination von Blei (s. d.) nach dem Verfahren von HARRIS.

Natriumarseniat wird in der Landwirtschaft, speziell im amerikanischen Obstbau und französischen Weinbau, direkt in großen Mengen zur Vernichtung von Pflanzenschädlingen gebraucht oder von den Bauern durch Zusatz von Bleizucker in eine Aufschlämmung von Bleiarseniat verwandelt, die dieselbe Verwendung – u. zw. in größtem Umfange – findet (E. MOLZ, *Ztschr. angew. Chem.* **26**, 587 [1913]). Ferner wird Natriumarseniat zur Bekämpfung der Heuschrecken gebraucht (*Chem.-Ztg.* **50**, 919 [1926]).

Das Natriumarseniat des Handels ist Dinatriumarseniat mit einem Gehalt von 60–62% As_2O_5, prima weiß, höchstens 0,05% Nitrat enthaltend, technisch frei von Arsenit. Außerdem führt man eine Verbindung kryst. mit 61–63% und eine kryst. wasserhaltig in Stücken mit 58–60 As_2O_5-Gehalt.

3. Arsensulfide.

a) Arsenpentasulfid, As_2S_5, hat keine technische Bedeutung.

b) Realgar, rotes Arsenglas, Rotglas (Rauschrot, Sandarach, Arsenrubin, Arsenblende, Arsendisulfid), As_2S_2, kommt in rubinroten Krystallen oder als amorphe morgen- bis hyacinthrote Masse vor. Reinheit und Schönheit der Farbe, nicht chemische Zusammensetzung bestimmen seinen Handelswert. Das hüttenmännisch dargestellte rote Arsenglas entspricht nicht der chemischen Verbindung As_2S_2, sondern wechselt in seiner Zusammensetzung. Während die Rotglassorten des Handels früher etwa 70% *As* und 30% *S* enthielten, sind die entsprechenden Gehalte jetzt 61–64 bzw. 39–36%, z. B. Marke „Silesia" 62,9 *As*, 36,5% *S*, 0,5% *Fe*, 0% *Sb*, 0,3% unlöslich; Marke „Saxonia" 61,8% *As*, 37,8% *S*, 0,2% *Fe*, 0,1% *Sb*, 0,1% unlöslich. Für die Ausnutzung des Rotglases bei seiner Verwendung ist es wichtig, daß das Rotglas in möglichst feinpulverisiertem Zustande in den Handel kommt.

Die hüttenmännische Gewinnung des Rotglases beruht darauf, daß Arsen und Schwefel beziehentlich ihre Verbindungen in geeigneten Verhältnissen gemengt werden und dieses Gemenge einer Schmelzung und Sublimation unterworfen wird. Man kann hierbei ausgehen von einem Gemisch von: 1. metallischem Arsen und Schwefel, 2. Arsenkies und Schwefel, 3. Arsenerzen und Schwefelerzen oder von schwefelkieshaltigem Arsenkies, 4. arseniger Säure und Schwefel. Das Verfahren 1 ist zu teuer infolge des hohen Preises des metallischen Arsens. Das Verfahren 2 ist ebenfalls nicht gebräuchlich. Das Verfahren 3 ist dasjenige Verfahren, welches von alters her im allgemeinen im Großbetriebe verwendet wird. Das Verfahren 4 durch Zusammenschmelzen von arseniger Säure und Schwefel hat man erst in neuerer Zeit angewendet. Man hat früher das Verfahren nicht benutzt, weil das erzeugte Rotglas arsenige Säure enthalten sollte und ferner die Verluste an arseniger Säure

und schwefliger Säure erheblich sein sollten. Beides hat sich nicht als zutreffend erwiesen. Die Anwendung des Verfahrens der Darstellung von Rotglas aus Arsenmehl und Schwefel war jedoch erst dann für den Großbetrieb möglich, nachdem es gelungen war, die bei diesem Verfahren fallenden mißfarbigen Produkte in ein schönes handelsfähiges Rotglas überzuführen.

Die Fabrikation des Rotglases erfolgt bei den Verfahren 1—3 in zwei einzelnen Prozessen. Zuerst wird durch Schmelzung und Sublimation ein Rotglas hergestellt, das noch nicht das gewünschte Aussehen hat und in seiner Zusammensetzung stark wechselt. Dieses Zwischenprodukt wird dann einem Raffinierprozeß, einer Läuterung unterworfen, um dem Rotglas den gewünschten Farbenton zu geben.

Der Gewinnung des Rotglases aus einem Gemisch von Arsenkies und Schwefelkies liegt die Formelgleichung

$$(FeAs_2 + FeS_2) + 2\,FeS_2 = 2\,AsS + 4\,FeS,$$

der Gewinnung aus Arsenikalkies und Schwefel die Gleichung

$$Fe_2As_3 + 5\,S = 3\,AsS + 2\,FeS \text{ bzw. } FeAs_2 + 3\,S = 2\,AsS + FeS$$

zugrunde.

In beiden Fällen kann man jedoch nicht die Zusammensetzung der Beschickung des Ofens aus den stöchiometrischen Verhältnissen der Gleichungen direkt berechnen. Es treten nicht unerhebliche Verluste an Arsen bei dem Prozesse ein; außerdem tritt nur ein Teil des wirksamen Schwefels in das erzeugte Gut über. Schließlich ist man bestrebt, von vornherein ein fettes, d. h. an Schwefel reiches Rotglas zu erzeugen, um beim nachfolgenden Läutern an Schwefelzusatz sparen zu können. Man verwendet daher als Beschickung ein Gemenge von Arsenkies und Schwefelkies zu gleichen Teilen und im zweiten Falle einen Schwefelzuschlag, der angenähert 25% des Arsengehaltes des Arsenikalkieses beträgt.

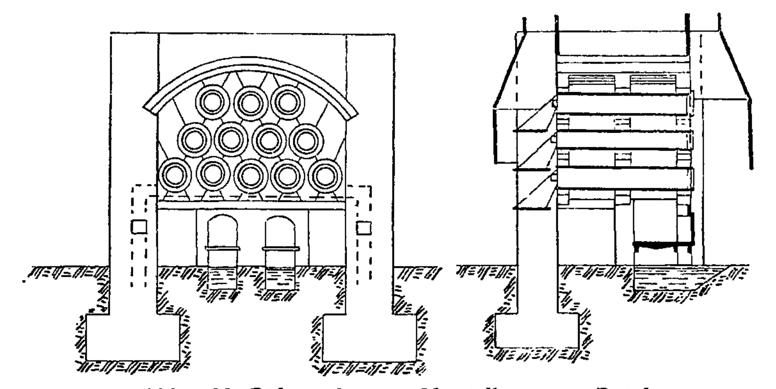


Abb. 190. Röhrenofen zur Herstellung von Rotglas.

Die zur Darstellung von Rotglas verwendeten Öfen sind entweder Galeerenöfen u. zw. von der gleichen Art, wie sie bei der Darstellung des metallischen Arsens beschrieben sind; diese Öfen arbeiten intermittierend. Oder man verwendet Galeerenöfen nach Art der Öfen für die Leuchtgasdarstellung, sog. Röhrenöfen, die meist kontinuierlich betrieben werden. Die ersteren Öfen verwendet man unter Weglassung der Fliegensteinbleche für arsenreichere Beschickungen, die letzteren Öfen für arsenärmere Beschickungen.

Der Röhrenofen (Abb. 190) enthält 12 Retorten, die in 3 Etagen — in der unteren 5, der mittleren 4, der oberen 3 Stück — angebracht sind. Sie sind aus feuerfestem Ton hergestellt und haben eine Länge von 1,4 *m*, eine Wandstärke von 2 *cm*, einen lichten Durchmesser von 20 *cm*. Die unterste Retortenlage ist gegen die direkte Einwirkung des Feuers durch eine aus alten Retortenstücken bestehende Unterlage geschützt. Die Feuerungen sind an einer Längsseite des Ofens, u. zw. an den Beschickungsseiten der Retorten, angebracht. Die Verschlußdeckel haben einen entsprechenden Falz, mittels dessen die Retorten gut abgedichtet werden. Auf der anderen, etwas hervorragenden und verengten Seite der Retorte befinden sich aus Eisenblech gefertigte kegelförmige Vorlagen, in denen sich das Schwefelarsen ansammelt. Der Einsatz einer Retorte beträgt etwa 30 *kg* Beschickung. Der Sublimationsprozeß ist in ungefähr 12^h beendet. Nach Bedarf, meist erst nach Verarbeitung von drei Chargen, werden die Vorlagen entleert. Das Vorlaufen in einem Ofen besteht aus 360 *kg* Erz. An Kohle werden auf den Einsatz 250—300 *kg* benötigt. Der Verlust an Arsen durch Verdampfen beträgt 8—9%, der durch Zurückbleiben in den Rückständen 1—2%. Man erhält etwa 27—28% rohes Rotglas, das zu einem geringen Teil nicht in kompakter, sondern in pulveriger Form ausgebracht

wird. Das Pulver wird in einer neuen Operation mitverarbeitet. Auf 100 *kg* Erz Vorlaufen werden 1 Röhre und 10 Verschlußdeckel verbraucht.

Läutern des Rohglases. Zur Erzielung des richtigen Farbentones wird das Rohglas unter Zusatz von Schwefel in gußeisernen Pfannen oder Kesseln geschmolzen. Diese haben einen Durchmesser von 42 *cm*, eine Tiefe von 57 *cm* und sind am Boden mit einem Abzugsrohr versehen. 150–175 *kg* Rohglas erhalten einen Zuschlag von 18–27 *kg* Schwefel. Man erhitzt schnell bis zur Rotglut und entfernt die an der Oberfläche der Schmelze sich ausscheidenden Verunreinigungen („Läuterschlacken"). Sobald die Schmelze dünn von einem Eisenstab abläuft und beim Erkalten die gewünschte Färbung zeigt, läßt man sie in luftdicht verschließbare konische Eisenformen oder fahrbare Wagen mit 4eckigem Kasten fließen. Nach dem Erkalten mahlt man das Glas in Kugelmühlen fein. Der Prozeß dauert etwa 2h. Der Verlust beträgt etwa 6% Glas. Das Verfahren der Darstellung von Rotglas aus arseniger Säure und Schwefel wird auf mehreren Hütten ausgeführt, aber geheimgehalten.

Reiner Realgar, wie er in der Natur vorkommt, wird gegebenenfalls, wenn er rein genug ist, ohne Umsublimation in gemahlenem Zustande in den Handel gebracht. Das Mineral krystallisiert monoklin und hat die *D* 3,5–3,6. Beim Zerreiben geben die roten Krystalle ein gelbes Pulver. Das Kunstprodukt hat ein viel geringeres *spez. Gew.* (2,3–3,3). Bei der Verbrennung liefert Realgar arsenige und schweflige Säure, bei der Oxydation mit heißer Salpetersäure Arsen- und Schwefelsäure. Mit Salpeter zusammen erhitzt, verbrennt die Substanz unter lebhafter Lichterscheinung.

Das Rotglas wird im wesentlichen in den Gerbereibetrieben (s. Gerberei) verwendet, in denen es zur Enthaarung der Felle dient, die zur Darstellung des feinen weißen Handschuhleders Verwendung finden sollen. Die Felle werden naß mit einem Gemenge von Ätzkalk und feinverteiltem Rotglas behandelt. Früher nahm man an, daß das Arsen des Rotglases das Hauptagens sei. Es ist aber wohl anzunehmen, daß der Schwefel der wirkende Körper ist, denn das Arsen findet sich in feinverteiltem Zustande metallisch in dem Wasser wieder. An Stelle von Schwefelarsen lassen sich auch Schwefelantimon, das aber teurer ist, und Schwefelnatrium verwenden. Weiter findet das Rotglas Verwendung in der Feuerwerkerei. Eine Mischung von Schwefel, Salpeter und Realgar ist das „griechische" oder „indianische" Weißfeuer. Der Realgar fand früher als Malerfarbe Verwendung, ist aber jetzt durch Bleichromat verdrängt worden.

c) Auripigment, gelbes Arsenglas (Operment, Rauschgelb, Chinagelb, Königsgelb, Arsentrisulfid), As_2S_3, kommt zwar als Mineral vor, wird aber für industrielle Zwecke stets künstlich hergestellt. Das gelbe Arsenglas des Handels besteht nur zum kleinen Teil aus Arsentrisulfid, zum weitaus größten aus arseniger Säure. Aus dieser wird es durch Umsublimieren mit Schwefel gewonnen.

Zur Sublimation dienen dieselben Öfen wie für die Darstellung des Weißglases. Der Schwefel, gewöhnlich 3–4% der arsenigen Säure, wird auf den Boden des Kessels gebracht, darüber der Arsenik – 120 *kg* pro Kessel. Man erhitzt so hoch, daß das Sublimat eben in der Trommel schmilzt. Ein Teil des Arsentrioxyds wird von dem Schwefel zu Arsen reduziert, das während des Prozesses in Schwefelarsen übergeht. Ein kleiner Teil des Schwefels bleibt unverändert. Bei gut geleiteter Operation ist im ersten Aufsatz das Reaktionsprodukt als dichte citronen- bis pomeranzengelbe Masse angesetzt. An den Wänden des nächsten Aufsatzes ist das Sublimat minderwertig, nicht gleichartig, sondern gestreift. Das gleichmäßig gefärbte Produkt wird nach dem Erkalten sorgfältig ausgelesen. Das streifig und pulverig ausgefallene Produkt wird der nächsten Beschickung zugeschlagen. Ausbeute an Glas und Pulver etwa 90%. Der Farbton ist umso intensiver, je größer der Arsenikgehalt ist. Gute Handelsware enthält 2,7–3,4% Arsentrisulfid.

Aus Arsen, Antimon und ev. Tellur enthaltenden Erzen, sog. rebellischen Erzen, kann man durch Erhitzen mit Kohlepulver bei Luftabschluß direkt Auripigment erhalten (*D. R. P.* 124886). Es entweicht bei etwa 650°, während Antimontrisulfid erst bei 900–1000° sublimiert (Trennung s. *D. R. P.* 132138). Die rückständigen Metalle (Gold, Silber, Kupfer, Zinn) werden dann in bekannter Weise gewonnen.

Auf nassem Wege wird Arsentrisulfid technisch nicht dargestellt. Doch hat man in Vorschlag gebracht, die bei der Röstung von Schwefelmetallen entweichenden Gase (schweflige Säure) in schwefelarsensaure Alkalilösungen einzuleiten, um Schwefelarsen auszufällen (*D. R. P.* 172410). Das Verfahren bietet eine Reihe von Vorteilen, ist aber wohl nicht ausgeführt worden. Ferner sei noch auf das *D. R. P.* 432358 der *I. G.* hingewiesen, wonach Arsentrisulfid durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf As_2O_3 in Gegenwart von Wasser oder Salzlösungen in der Wärme erhalten wird.

Reines Auripigment bildet eine gelbe, perlmutterglänzende Masse vom *spez. Gew.* 3,46. In amorpher Form sieht es je nach Feinheit ei- bis pomeranzen-

gelb aus. Es schmilzt leicht zu einer roten Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu einem roten Körper erstarrt ($D = 2{,}76$). Der *Kp* beträgt etwa 700°. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine verdünnte wässerige Lösung von arseniger Säure erhält man Arsentrisulfid in kolloidaler Form (SCHULZE, *Journ. prakt. Chem.* [2] **25**, 431 [1882]; KÜSTER und DEHMER, *Ztschr. anorgan. Chem.* **33**, 105 [1902]; FOA und AGGAZOTTI, *Biochem. Ztschr.* **19**, 15 [1909]). Von Alkalien und Schwefelalkalien wird es leicht aufgenommen. Gelbes Arsenglas fand früher als Malerfarbe in der Färberei zur Erzielung eines dauerhaften glänzenden Gelbs, in der Lack-, Schellack- und Wachstuchfabrikation einige Verwendung. Es dient zum Vernichten von Insekten und Ungeziefer, ferner als Enthaarungsmittel in der Gerberei („Rhusma" der Orientalen), schließlich auch in der Feuerwerkerei zur Erzielung blauer Flammen.

Wirtschaftliches. Weltproduktion von Arsenik und Arsenerzen in Tonnen.

	Arsenik (weißer)					Arsenerze				
	1914	1919	1921	1922	1923	1914	1919	1921	1922	1923
Vereinigte Staaten	12372	10434	4342	9096	12946	[1]	[1]	[1]	[1]	[1]
Japan	21	939	1395	1922	4287	–	–	1506	2295	4245
Canada	1576	2231	1353	2337	2912	[1]	[1]	[1]	[1]	[1]
Deutschland	1892	2077	2343	2000	–	–	–	7033	[1]	–
England	2020	2029	1049	994	1631	–	–	–	360	741
Mexiko	–	2183	785	272	1403	–	–	[1]	[1]	[1]
Belgien	–	463	–	1008	1380	–	–	[1]	[1]	[1]
Griechenland	–	854	768	967	1176	–	[1]	[1]	[1]	[1]
Australien	–	–	627	702	987	–	–	1124	3688	11677
Rhodesien	–	396	327	451	774	–	[1]	[1]	[1]	[1]
Frankreich	–	132	328	425	[1]	–	[1]	1980	790	4245
Brasilien	–	–	127	154	162	–	–	[1]	[1]	[1]
Österreich	–	–	[1]	[1]	[1]	–	–	54	103	553
China[2]	–	–	100	30	176	–	–	258	549	413
Italien	–	–	[1]	[1]	[1]	–	–	60	450	206
Norwegen	–	–	–	–	[1]	–	–	–	–	577
Portugal	–	960	268	–	–	–	–	11	–	–

Deutschland gewann an aufbereiteten Arsenerzen:

1890	2655 *t*	im Werte von 128 000 M.
1900	3546 *t*	„ „ „ 317 000 „
1910	6150 *t*	„ „ „ 533 000 „
1912	4837 *t*	„ „ „ 447 000 „

Dazu wurden erhebliche Mengen Erz noch eingeführt, z. B. 1910 447 *t*, 1912 325 *t*. Im Laufe des Krieges wurde die Förderung von Arsenerzen wesentlich verstärkt, da der Bedarf an arseniger Säure infolge der Produktion arsenhaltiger Kampfgase stark stieg; so lieferte Schlesien

1914	4261 *t*	im Werte von 327 000 M.
1915	4085 *t*	„ „ „ 367 000 „
1916	3623 *t*	„ „ „ 342 000 „
1917	5555 *t*	„ „ „ 736 000 „
1918	10558 *t*	„ „ „ 2 707 000 „

Deutschland war lange Zeit der Hauptproduzent für Arsenikalien. Die Hauptmenge der verarbeiteten Erze stammt aus der Grube REICHER TROST bei Reichenstein in Schlesien. Weiter kommen als Lieferanten von arsenhaltigen Erzen die Gruben bei Altenberg und Rothenzechau (ELVELINENS GLÜCK) in Schlesien in Betracht. Die Hütte zu Reichenstein lieferte vor dem Kriege etwa 1800 *t* As_2O_3 und 120 *t* *As* jährlich, u. zw. nahezu ausschließlich aus eigenen Erzen. Im Kriege hat Reichenstein die Hauptmenge der für die Kriegführung benötigten Arsenmengen produziert. Jetzt ist die Produktion Reichensteins an Arsenikalien ungefähr die gleiche wie vor dem Kriege. Die erzeugte arsenige Säure wird in der Hauptsache auf Spezialitäten verarbeitet. Die ARSENIKHÜTTE DER STAATLICHEN HÜTTENWERKE ZU MULDENHÜTTEN i. S. erzeugt Arsenikalien in der Hauptsache als Nebenprodukte bei der Verarbeitung arsenhaltiger, Blei, Kupfer, Silber, Gold u. s. w. enthaltender Erze. An Erzen werden hier unter anderem auch die goldhaltigen Erze von Böckstein bei Gastein und neuerdings die arsenhaltigen Gold-, Silber- und Kupfererze aus Schweden verarbeitet. Die Produktion

[1] Produktion als weißer Arsenik (oder umgekehrt als Erz) angegeben.
[2] Die Arsenerze sind Realgar.

dieser Hütte, die sämtliche Arsenikalien herstellt, ist je nach dem Absatze an Arsenikalien und nach der Menge der zur Verfügung stehenden Rohmaterialien schwankend. Man erzeugte vor dem Kriege etwa 1000 *t* Arsenikalien, während die Produktion heute nur etwa $\frac{1}{2}-\frac{3}{4}$ dieser Zahl beträgt. Sodann werden arsenige Säure und arsensaure Salze in nicht unerheblichen Mengen in chemischen Fabriken als Nebenprodukte von der Verarbeitung von Speisen und ähnlichen Materialien gewonnen.

In den übrigen Staaten der Erde wird die arsenige Säure in der Hauptsache als Nebenprodukt bei der Verarbeitung metallhaltiger Erze gewonnen, während Betriebe mit der ausschließlichen Absicht, Arsenerze auf Arsenikalien zu verarbeiten, nur bei günstigen Arsenpreisen bestehen können. Die in gewaltigen Massen vorkommenden schwedischen arsenhaltigen Golderze, aus denen arsenige Säure als Nebenprodukt bei der Verarbeitung eines sehr reichen Erzes nahezu kostenlos gewonnen werden wird, werden voraussichtlich den Betrieb aller auf Arsenerze arbeitenden Bergwerke unrentabel machen und zum Erliegen bringen. Das reiche Arsenerz wird an Arsenikhütten verkauft, während für die Verarbeitung der ärmeren Erze mit 2,7% *Cu*, 10,0% *As*, 31% *S*, 32% *Fe*, 17% SiO_2, 14 *g/t Au*, 50 *g/t Ag* der Bau einer Hütte zunächst mit 250 *t* täglichem Durchsatz und einer vorgesehenen Erweiterung derselben auf 500 *t* geplant ist. Die erstere Anlage würde jährlich nahezu 10 000 *t* arsenige Säure liefern können.

In den Vereinigten Staaten liefern 5 Werke, der GLOBE-SCHMELZER zu Denver, der TACOMA-SCHMELZER zu Tacoma, die Hütte von PERTH-AMBOY, New Jersey, der WASHOE-SCHMELZER zu Anaconda und die MIDVALE ANLAGE, Utah, zusammen ungefähr 18 000 *t* Arsenikmehl. Diese Anlagen erzeugen das Arsen als Nebenprodukt bei der Verarbeitung ihrer Erze (vgl. auch *Chemische Ind.* **1927**, 39). Versuche, reine Arsenerze, die kein anderes Metall von Wert enthalten außer Eisen, auf arsenige Säure zu verarbeiten, haben in den Vereinigten Staaten im allgemeinen keinen Erfolg gehabt, infolge der hohen Anlage- und Betriebskosten einerseits und der stark schwankenden Preise der Arsenikalien andererseits.

Die Verteilung auf die Verbrauchsindustrie in den Vereinigten Staaten für die Jahre 1924 und 1925, woselbst etwa 20 000 sh. *t* Arsenik verarbeitet wurden, war in Prozenten schätzungsweise folgende (*Chemische Ind.* **1926**, 595):

	1924	1925		1924	1925
Calciumarseniat	46	23	Unkrautvertilgungsmittel	15	18
Bleiarseniat	10	11	Glasindustrie	12	24
Parisergrün	4	7	Versch. Verwendungen und Lagerware	13	17

Nach anderen Angaben (*Chemische Ind.* **1926**, 979) wurden in den Vereinigten Staaten 1925 verbraucht: 3,5 Million. ℔ Schweinfurtergrün, 13,9 Million. ℔ Bleiarseniat und 19,9 Million. ℔ Calciumarseniat.

Der Bedarf an rotem und gelbem Arsenik für die Gerbereizwecke in den Vereinigten Staaten, die der Hauptverbraucher an diesen Materialien waren, sinkt sehr stark, da diese Arsenikalien immer mehr durch andere Chemikalien ersetzt werden. Der Hauptlieferant war Deutschland gewesen. Auch der Verbrauch an Arsenikalien für die Vernichtung von Schädlingen nimmt ab.

In Deutschland hat sich ebenfalls die Verwendung von Arseniaten, namentlich die von Bleiarseniat und Calciumarseniat, für die Vernichtung von Schädlingen im Weinbau, Forstwirtschaft u. s. w. eingebürgert, so daß dadurch ein gewisser Absatz an Arsen geschaffen ist, während der Export von Arsenikalien nach den Vereinigten Staaten gesunken ist.

Die Preisschwankungen auf dem Arsenmarkte sind außerordentlich stark. Es hat sich gezeigt, daß, sobald die Preise etwas stiegen, auch die Produktion sofort derart stieg, daß Überproduktion eintrat, die ihrerseits wieder ein starkes Sinken der Preise zur Folge hatte. Auch die Erschließung eines neuen Absatzgebietes für die Arsenikalien durch die Verwendung arsensaurer Salze als Vernichtungsmittel für Schädlinge hat nicht Besserung in dieser Richtung geschaffen, da einerseits durch Minderverbrauch an Arsenikalien für anderweitige Zwecke durch Ersatz derselben durch andere Chemikalien und andererseits durch Erschließung neuer Erzlagerstätten, die bei ihrer hüttenmännischen Verarbeitung arsenige Säure in großen Mengen als Nebenprodukt liefern, der Weltbedarf an Arsen stets überreichlich gedeckt ist. Die Preisbewegung auf dem Markte für arsenige Säure zeigt nachfolgende Tabelle.

	Niedrigster Preis in Cents	Höchster Preis pro Pfund		Niedrigster Preis in Cents	Höchster Preis pro Pfund
1920	10	16	1923	8,25	16
1921	5,5	10	1924	6	13,5
1922	6	15,5	1925	3	6,25

Literatur: A. RZEHULKA, Die Gewinnung von Arsenikalien. *Berg-Hütten Rundsch.* 4, 49, 12 [1907]. — ZERR und RÜBENCAMP, Handbuch der Farbenfabrikation. Berlin 1909. — P. ROTHWELL, The Mineral Industry 1893–1925. *R. Hoffmann* (*G. Cohn* und *Wickop*).

Organische Arsenverbindungen.

Die technische Bedeutung der organischen Arsenpräparate liegt fast ausschließlich auf medizinischem Gebiete[1]. Sie sind zum Teil wegen ihrer roborierenden, die Blutbildung anregenden Wirkung für die Behandlung von Schwächezuständen,

[1] Einige moderne Schädlingsbekämpfungsmittel, s. d., welche für die Zwecke der Saatgutbeize steigende Verwendung finden, enthalten organische Arsenverbindungen in geringem Prozentgehalt. Der Arsenkörper dient als fungicides und stimulierendes Agens. Produkte dieser Art sind: Uspulun-Universal (*I. G.*) und Trockenbeize Tillantin (*I. G.*).

Anämie, Chlorose u. s. w. von Wichtigkeit. Namentlich aber haben einige, der aromatischen Reihe angehörende Glieder infolge ihrer intensiven Heilkraft gegenüber bestimmten Infektionskrankheiten eine hervorragende Stellung im Arzneimittelschatz errungen.

CADET erhielt im Jahre 1760 durch Destillation von Kaliumacetat mit arseniger Säure ein braunes Öl, das er für „eine Verbindung der Essigsäure mit dem Arsen" hielt. Etwa 80 Jahre später klärte R. BUNSEN (*A.* **37**, 1 [1841]; **42**, 14 [1842]; **46**, 1 [1843]) die Natur dieser „CADETschen rauchenden, arsenikalischen Flüssigkeit" auf. Er zeigte, daß sie im wesentlichen aus Dimethylarsenoxyd (I), Alkarsin,

I. $(CH_3)_2As \cdot O \cdot As(CH_3)_2$; II. $(CH_3)_2As$

besteht, das sich wie das Oxyd eines Radikals (II) verhält. Für diese furchtbar riechende, giftige Flüssigkeit schlug BERZELIUS den Namen Kakodyl (κακώδης = = schlechter Geruch) vor. Die Verbindungen, die obiges Radikal enthalten und von denen BUNSEN eine große Zahl — darunter die wichtige Säure $(CH_3)_2AsO \cdot OH$ — darstellen konnte, werden als Kakodylverbindungen bezeichnet. Um den Ausbau der Alkylarsenchemie machten sich besonders verdient CAHOURS und RICHE (*A.* **92**, 361 [1854]), H. LANDOLT (*A.* **92**, 370 [1854]) und vor allem BAEYER (*A.* **107**, 257 [1858]), der die Arsenmonomethylverbindungen auffand, eine wertvolle Zusammenstellung der BUNSENschen Resultate gab und Klarheit in das ganze Gebiet[1] brachte. Therapeutische Verwendung finden das Natriumsalz der Monomethylarsinsäure (Arrhenal) und die Salze der Dimethylarsinsäure (Kakodylate).

Die Chemie der aromatischen Arsenverbindungen wurde von A. MICHAELIS und seinen Schülern begründet. Wir verdanken ihm die Kenntnis einer außerordentlich großen Anzahl aromatischer Arsine, Halogenarsine, Arseno- und Arsinoxydverbindungen und Arsinsäuren. Die Untersuchungen, die vom Jahre 1875 an, zum Teil im Anschluß an die Arbeiten des gleichen Forschers über aromatische Phosphorverbindungen, ausgeführt wurden, sind in einer großen Reihe von Abhandlungen veröffentlicht. Die Methoden und die dargestellten Verbindungen sind so mannigfaltiger Art, daß hier auf die Originalarbeiten verwiesen werden muß (vgl. namentlich W. LA COSTE und A. MICHAELIS, *A.* **201**, 184 [1878]; W. LA COSTE, *A.* **208**, 1 [1881]; A. MICHAELIS und RABINERSOHN, *A.* **270**, 139 [1892]; A. MICHAELIS, *A.* **320**, 271 [1901]; *A.* **321**, 141 [1902]; *B.* **41**, 1514 [1908]).

Im Jahre 1863 erhielt BÉCHAMP (*Compt. rend. Acad. Sciences* **56**, 1, 1172 [1863]) durch Erhitzen von arsensaurem Anilin auf 190—200° eine Substanz, die er für ein Arsensäureanilid, $C_6H_5 \cdot NH \cdot AsO(OH)_2$, hielt und die infolge dieser Annahme für die chemische Forschung zunächst ohne besonderes Interesse blieb. 40 Jahre später tauchte sie unter dem Namen „Atoxyl" (Metaarsensäureanilid) als Heilmittel wieder auf (VER. CHEM. WERKE, Charlottenburg). Namhafte Biologen und Mediziner widmeten ihr nun eingehende Studien.

F. BLUMENTHAL (*Med. Woche* **1902**, Nr. 15) stellte fest, daß sie 40mal weniger giftig sei als arsenige Säure; THOMAS und BREINL (Liverpool School of Tropical Medicine 1905) sowie MESNIL und NICOLLE (*Ann. Inst. Pasteur* **1906**, Nr. 7) konstatierten ihre günstige Wirkung bei experimentellen Trypanosomenerkrankungen (Trypanosomen sind die Erreger der menschlichen Schlafkrankheit und einer Reihe von Tierkrankheiten); AYRES, KOPKE, BRODEN, RHODAIN und in großem Stile ganz besonders R. KOCH behandelten schlafkranke Menschen mit diesem Mittel und konnten über gute Erfolge berichten. UHLENHUTH wies auf die Beeinflussung der Syphilis durch Atoxyl hin, nachdem er bei experimentellen Spirillenerkrankungen Heilerfolge damit erzielt hatte; andere Forscher, wie EHRLICH, SALMON, LASSAR, METSCHNIKOFF, LEVADITI, HALLOPEAU, E. HOFFMANN, MANTEUFEL, MULZER u. a. studierten ebenfalls die Atoxylwirkung bei Lues.

P. EHRLICH war der erste, dem das Verhalten des Atoxyls im Organismus, seine relativ geringe Giftigkeit, die große Haftfestigkeit des Arsens, unvereinbar erschien mit der bisher angenommenen Formel eines Säureanilids. Nachdem einige Vorversuche ihm gezeigt hatten, daß die Verbindung sich wie ein primäres Amin

---

[1] R. BUNSEN, Untersuchungen über die Kakodylreihe; Herausgegeben von A. V. BAEYER (OSTWALDS Klassiker der exakten Wissenschaften, Nr. 27).

verhält, stellte er in Gemeinschaft mit A. BERTHEIM (*B.* 40, 3292 [1907]) die für die weitere Entwicklung der Arsenchemie und der Arsentherapie hochbedeutsame Tatsache fest, daß das Atoxyl ein Natriumsalz des BÉCHAMPschen „Anilids" und dieses selbst die para-Aminoverbindung der MICHAELISschen Phenylarsinsäure sei:

$$C_6H_5 \cdot AsO(OH)_2 \qquad \underset{(4)}{NH_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{AsO(OH)_2}$$

Ebenso wie p-Aminobenzolsulfosäure (Sulfanilsäure) durch Erhitzen von schwefelsaurem Anilin, so entsteht die p-Aminophenyl(benzol)arsinsäure aus arsensaurem Anilin, und da auch das sonstige chemische Verhalten der beiden Verbindungen weitgehende Analogie zeigte, wurde die p-Aminophenylarsinsäure mit dem Namen „Arsanilsäure" belegt.

Es begann nun eine neue Ära für die Synthese aromatischer Arsinsäuren. EHRLICH und seine chemischen Mitarbeiter stellten solche in großer Anzahl her, indem sie einerseits die Aminogruppe der Arsanilsäure den bekannten Reaktionen der Acylierung, Diazotierung u. s. w. unterwarfen, andererseits in den Benzolkern Substituenten einführten, endlich aber an Stelle des Anilins die verschiedensten seiner Derivate mit Arsensäure erhitzten.

Bei unbesetzter Parastellung des verwendeten primären Amins entstehen stets die p-Aminoarylarsinsäuren (O. und R. ADLER, *B.* 41, 931 [1908]; L. BENDA und R. KAHN, *B.* 41, 1672 [1908]); daneben entstehen sekundäre Diaminodiarylarsinsäuren (B BENDA, *B.* 41, 2367 [1908]; F. L. PYMAN und W. C. REYNOLDS, *Chem. Ztrlbl.* 1908, II, 781). Bei besetzter Parastellung des Amins entstehen, gewöhnlich in sehr schlechter Ausbeute, o-Arsanilsäuren (L. BENDA, *B.* 42, 3619 [1909]; *B.* 44, 3293 und 3304 [1911]).

Unter den so erhaltenen Substanzen fanden sich manche, die der Arsanilsäure therapeutisch überlegen waren. EHRLICH erkannte jedoch bald, daß die wertvollsten Verbindungen nicht unter den Arsinsäuren selbst gesucht werden müßten. Gewisse Beobachtungen auf biologischem Gebiete hatten in ihm den Gedanken wachgerufen, daß nicht die Derivate des fünfwertigen, sondern diejenigen des dreiwertigen Arsens die eigentliche parasitentötende Wirkung ausüben, daß also der infizierte Organismus die ihm einverleibte, kaum wirksame Arsinsäure zunächst reduzieren müsse, bevor sie ihre Wirkung auf die Krankheitserreger voll entfalten könne.

Das Experiment bestätigte diese Voraussetzung. EHRLICH bestimmte quantitativ die trypanocide (trypanosomentötende) Kraft, die einerseits von der Arsanilsäure (I), andererseits von ihren Reduktionsprodukten, dem p-Aminophenylarsinoxyd (II) und dem p-p-Diaminoarsenobenzol (III) im Reagensglas — also unter Ausschluß des reduzierenden Einflusses der tierischen Gewebe — ausgeübt wird: und er fand, daß die Reduktionsprodukte noch in ungeheurer Verdünnung (Verb. II in einer Konzentration von 1:1 000 000) die Trypanosomen abtöteten, während selbst 0,5%ige Lösungen der Arsanilsäure (I) unter den gleichen Bedingungen ohne Einfluß blieben.

I. $OAs(OH)_2 - C_6H_4 - NH_2$ II. $AsO - C_6H_4 - NH_2$ III. $NH_2 - C_6H_4 - As = As - C_6H_4 - NH_2$

Freilich war durch die Reduktion auch die Giftigkeit gestiegen (besonders die Arsinoxydverbindung [II] ist sehr giftig) — wie dann die Tierversuche zeigten —, jedoch bei weitem nicht in dem Maße, wie die trypanocide und spirillocide Kraft. Das Verhältnis von Dosis curativa zu Dosis tolerata $\left(\frac{c}{t}\right)$ war somit günstig beeinflußt, nämlich erheblich verkleinert worden. Etwas weniger wirksam, aber viel weniger toxisch als die Arsinoxydverbindung (II) erwies sich das Diaminoarsenobenzol (III), so daß hier der Quotient $\frac{c}{t}$ am günstigsten lag.

In konsequenter Verfolgung der gewonnenen Erkenntnis, daß man dem Organismus die „Reduktionsarbeit" abnehmen müsse, ließ EHRLICH nun eine große Reihe von Arsinoxyden und Arsenoverbindungen herstellen und das Verhältnis $\frac{c}{t}$ bei verschiedenen Tierspezies und verschiedenen Infektionen, darunter natürlich in

erster Linie auch Spirillenerkrankungen, wie Recurrens, Syphilis, Framboësie u. a., bestimmen.

Die langwierigen Arbeiten zeitigten außer einer Fülle theoretisch interessanter Resultate als praktisch wertvollstes Ergebnis die Erfindung des Dioxydiaminoarsenobenzols (Salvarsan) und des Neosalvarsans. Diese beiden Präparate sind die stärksten Waffen im Kampfe gegen die Syphilis geworden. Sie bedeuten aber auch eine Verwirklichung des EHRLICHschen Ideals einer Therapia magna sterilisans, insofern als bei Framboësie, einer bisher nur im Laufe von Jahren heilbaren Tropenkrankheit, wie bei Rückfallfieber und verschiedenen Tierkrankheiten, die Patienten durch eine einzige Salvarsaninjektion vollkommen und dauernd sterilisiert, d. h. von den Krankheitserregern befreit und geheilt werden.

Eine interessante und außerordentlich wichtige Bildungsweise von aromatischen Arsinsäuren hat H. BART gefunden. Er diazotiert Amine und behandelt sie mit Natriumarsenit. Die Reaktion (*D. R. P.* 250 264 und Zusätze. Vgl. *A.* **429**, 55 [1922]; **429**, 103 [1922]; ferner *D. R. P.* 264 924 [*Heyden*]) geht nach BART am besten in alkalischer, ev. neutraler Lösung, nach BENDA — *D. R. P.* 266 944 *M. L. B.* — in bestimmten Fällen nur in stark saurer Lösung vor sich. Sie erinnert an die SANDMEYERsche Reaktion und an die GATTERMANNsche Synthese von aromatischen Sulfinsäuren.

$$R \cdot N = N \cdot Cl + As(ONa)_3 = NaCl + R \cdot N = N \cdot OAs(ONa)_2 \rightarrow R \cdot AsO(ONa)_2 + N_2.$$

a) Aliphatische Arsenverbindungen.

Kakodylsäure, $(CH_3)_2AsO \cdot OH$. Bei der Destillation von Kaliumacetat mit der gleichen Menge As_2O_3 erhält man ein Destillat (CADETsche Flüssigkeit), das wesentlich aus Dimethylarsenoxyd (Kakodyloxyd) neben wenig Kakodyl besteht

$$As_2O_3 + 4\,CH_3 \cdot CO_2K = [(CH_3)_2As]_2O + 2\,K_2CO_3 + 2\,CO_2.$$

Durch Quecksilberoxyd werden die beiden Verbindungen in Kakodylsäure übergeführt: $[(CH_3)_2As]_2O + 2\,HgO + H_2O = 2\,(CH_3)_2AsO \cdot OH + 2\,Hg.$

Man fügt zu 1 *Mol.* Kakodyloxyd, das sich unter Wasser befindet, langsam 2 *Mol.* Quecksilberoxyd. Die vom Quecksilber getrennte Lösung wird bei mäßiger Wärme zur Trockne verdampft und die so erhaltene rohe Kakodylsäure aus Alkohol umkrystallisiert (R. BUNSEN, *A.* **46**, 2 [1843]; E. SCHMIDT, Lehrbuch d. pharmaz. Chemie **1910**, II, 770). Man erhält farb- und geruchlose Säulen vom *Schmelzp.* 200°, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Die Kadodylsäure ist einbasisch, sie ist im Vergleich zu den anorganischen Arsenverbindungen verhältnismäßig wenig giftig, doch hat sich die Ansicht BUNSENs, daß sie, selbst in größeren Dosen genommen, nicht im mindesten giftig sei, nicht bestätigt. Bei längerem Verweilen der Kakodylverbindungen im Organismus treten Arsensymptome auf. Der Eintrit der aliphatischen organischen Radikale bewirkt vermutlich nur eine Verlangsamung der Wirkung der anorganischen arsenigen Säure bzw. Arsensäure (vgl. S. FRÄNKEL, Arzneimittelsynthese), s. auch Natriumkakodylat.

Die freie Kakodylsäure kommt für therapeutische Zwecke nur ausnahmsweise in Betracht, ausgedehnte Verwendung findet dagegen das

Natriumkakodylat, $(CH_3)_2AsO \cdot ONa + 3\,H_2O$, ein weißes, krystallinisches Pulver, das in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich ist. Da bei interner Medikation sehr häufig im Harn, Schweiß und in der Exspirationsluft der Patienten ein lästiger Geruch auftritt, wird es vorzugsweise in Form von subcutanen Injektionen angewendet, wobei diese unangenehme Nebenerscheinung seltener beobachtet wird. Das Natriumkakodylat wird an Stelle der viel giftigeren Arsenite empfohlen. Es wirkt tonisierend, soll die roten Blutkörperchen vermehren und ist außer bei Anämie und Chlorose bei einer großen Anzahl der verschiedensten Krankheiten, wie Malaria, Tuberkulose, Trypanosomiasis, Carcinom und Sarkom, Syphilis und Hautkrankheiten, mit mehr oder weniger günstigen Resultaten angewendet worden. JOCHHEIM (1862) schlug als erster die Kakodylate als Ersatz der anorganischen Arsenikalien für die Behandlung von Hautkrankheiten vor. GAUTIER führte 37 Jahre später die Kakodylsäure definitiv in die Therapie ein. Außer dem Natriumsalz sind noch viele andere Kakodylsäurepräparate im Handel, von denen hier das

Eisenkakodylat, $[(CH_3)_2AsO \cdot O]_3Fe$, erwähnt sei; ein gelbliches, in heißem Wasser lösliches Pulver.

Argentarsyl ist eine Mischung von Eisenkakodylat und Argentum colloidale.

Arsycodile (Dr. E. Bloch, Basel) ist ein Sammelname für Kakodylpräparate.

Literatur: Launoy, *Compt. rend. Acad. Sciences* 151, 897 [1902]). – Siboni, *Bolletino Chimico Farmaceutico* 41, 73 [1910]). – Mercks Jahresbericht, XXIV, 1; XXV, 323. – Nierenstein, Organ. Arsenverb. u. ihre chemotherap. Bedeutung, *Chem. Vorträge*, 19, 8.

Neo-Arsycodile (Dr. M. Leprince, Paris; Dr. E. Bloch, Basel).

Arsamon (*Heyden*), ***Arrhenal*** (Adrian, Paris; *Merck*) enthalten als wesentlichen Bestandteil: monomethylarsinsaures Natrium, das durch Behandeln von Arsenigsäureanhydrid mit Natronlauge und Methyljodid (Klinger und Kreutz, *A.* 249, 149 [1888]) oder Dimethylsulfat (*D. R. P.* 404 589; Lesser und Gad) entsteht. Anwendung und Indikationsgebiet wie die der Kakodylate; im Gegensatz zu diesen sollen die monomethylarsinsauren Verbindungen keinen Knoblauchgeruch in der Atemluft, im Schweiß und Harn der Kranken erzeugen.

Astonin-Amphiolen (*Merck; Boehringer; Knoll*) enthalten neben monomethylarsinsaurem Natrium Natrium glycerinphosphoricum und Strychnin nitr. (Anämie, Chlorose u. s. w.).

Arsenohyrgol (*Heyden*), mercurisalicylsaures Natrium und monomethylarsinsaures Natrium (*Hg*-Gehalt 0,49% *As*-Gehalt 0,81%). Anwendung an Stelle von Enesol (s. u.) subcutan oder intramuskulär bei Lues, wenn möglich in Verbindung mit Salvarsanpräparaten.

Enesol (*Clin*), $HgAs\ [CO_2(OH)C_6H_4]_2$, soll durch Einwirkung von 1 *Mol.* Methylarsinsäure auf 1 *Mol.* basisches Quecksilbersalicylat erhalten werden und vorstehende, bestimmt unrichtige Formel haben; wurde gegen Syphilis und Elephantiasis angewendet.

Modenol (*Merck, Boehringer; Knoll*) soll dem Enesol analog zusammengesetzt sein.

Juvenin (*I. G.*): Kombination der methylarsinsauren Salze von Yohimbin und Strychnin. Tonicum bei physischen und psychischen Erschöpfungszuständen, besonders auch der Sexualsphäre. Anwendung peroral und parenteral.

Aricyl (*I. G.*): Keimfreie, gebrauchsfertige Lösung des Dinatriumsalzes der Essigarsinsäure. Anwendung in der Veterinärpraxis intravenös, intramuskulär und subcutan bei allen Stoffwechselkrankheiten, Schwäche- und Erschöpfungszuständen der Klein- und Großtiere.

Elarson (*I. G.*) ist das Strontiumsalz der Chlorarsinosobehenolsäure.

Die Behenolsäure $C_{22}H_{40}O_2$ wird aus der im Rüböl enthaltenen Erucasäure gewonnen. Beim Erhitzen mit $AsCl_3$ und nachträglicher Behandlung mit Basen verwandelt sie sich in eine Säure, die 13% Arsen und 6% Chlor in organischer Bindung und ungefähr in äquivalenter Menge enthält. Die bisher nur ölig erhaltene Säure bildet in Wasser lösliche, seifenähnliche Alkalisalze; die anderen Salze sind fast alle in Wasser unlöslich; die besten äußeren Eigenschaften hat die Strontiumverbindung, weshalb sie für den praktischen Gebrauch ausgewählt wurde. Sie soll leicht vertragen und gut resorbiert werden. Gegen sekundäre Anämien, Schwächezustände (Phthisis), Chorea, Neuralgien.

Literatur: E. Fischer und G. Klemperer, Therapie d. Gegenwart, 54, 1 [1913]). – E. Fischer, *A.* 403, 106 [1914]. *D. R. P.* 257 641 und Zusätze (Heinemann). – E. Fischer, *A. P.* 1 082509/10 (*Bayer*).

Eisen-Elarson (*I. G.*): Kombination des Elarsons mit Eisen (Ferrum reductum). Jede Tablette enthält 30 *mg Fe* und 0,5 *mg As.* Gegen Chlorose und sekundäre Anämien, besonders in der Kinderpraxis; gut verträglich, haltbar.

Jod-Elarson (*I. G.*): Elarson mit Kaliumjodid (F. Klemperer); Tabletten mit je 0,5 *mg As* und 50 *mg J*; diese Kombination hat sich besonders bewährt bei Scrofulose, Tuberkulose, Arteriosklerose, Struma, Bronchialasthma.

Arsylen (Hoffmann-La Roche): Allylarsinsäure, Roborans u. s. w.

Solarson (*I. G.*): Ammoniumsalz der Heptinchlorarsinsäure: $CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CCl = CH \cdot AsO_3H_2$ (*Bayer, D. R. P.* 296 915, Hörlein); diese entsteht durch Einwirkung von Arsentrichlorid auf Heptin und nachfolgende Oxydation. Solarson wird im Gegensatz zu den nur peroral verwendbaren Elarsonpräparaten subcutan angewendet;

es wird vorzüglich vertragen und verursacht keine Reizerscheinungen; der Exspirationsluft erteilt Solarson (ebensowenig wie die Elarsonpräparate und im Gegensatz zu den Kakodylaten) keinen unangenehmen Geruch. Verwendung: Arsentherapie. Nach RUBENS (*Dtsch. med. Wchschr.* Nr. 7, **1918**) ist Solarson auch intravenös anwendbar. 1 cm^3 der 1%igen Lösung entspricht 4 *mg* As_2O_3.

Optarson (*I. G.*), früher Alkarson genannt, enthält neben Solarson Strychninnitrat: 1 *mg* Strychninnitrat in 1 cm^3 Solarson (entsprechend 0,004 As_2O_3), isotonisch gelöst. Verwendung in der Arsentherapie, insbesondere bei akuten und chronischen Herzmuskel- und Kreislaufstörungen auf toxischer Grundlage, z. B. Folgezuständen von Influenza, Erschöpfungszuständen, Chlorose, Leukämie, Asthma nervosum, Neurasthenie in ihren verschiedensten Manifestationen. Hervorgehoben wird die prompte Wirksamkeit des Präparates in der Rekonvaleszenzperiode nach Infektionskrankheiten.

Arsenferratin (*Boehringer*): Arsenoferrialbuminsaures Natrium mit 6% *Fe* und 0,06% *As*, beide organisch an Eiweiß gebunden. Verwendung: bei Anämie, Chlorose, bei Hautleiden; Roborans.

Arsenferratose (*Boehringer*), wohlschmeckende, haltbare Lösung von Arsenferratin 0,3% *Fe*; 0,003% *As*. Verwendung: vgl. Arsenferratin.

Von Präparaten, die organisch gebundenes Arsen enthalten sollen, deren chemische Konstitution jedoch nicht mit Bestimmtheit angegeben werden kann, seien noch erwähnt:

Arsen-Triferrin (*Knoll*), organische Phosphor-Arsenverbindung (16% *Fe*·0,1% *As*; 2,5% *P*) rötlich-gelbes Pulver; Anwendung bei Anämie, Chlorose, hysterischen und neurasthenischen Zuständen.

Arsen-Triferrol (GEHE), aromatisierte Lösung von Triferrin; soll erst im Darmkanal resorbiert werden und daher keine Magenstörungen verursachen. Verwendung: die der Arsentherapie; Unterstützung der Quecksilbertherapie der Lues.

Arsan (Dr. KLOPFER): Arsen-Pflanzeneiweiß, bräunliches, amorphes Pulver; dargestellt aus $AsCl_3$, Gliadin, Glutenin. Anwendung: Arsentherapie.

Aromatische Arsenverbindungen.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, haben die vom 3wertigen Arsen abgeleiteten Arsenoverbindungen die weitaus größte Bedeutung für die Chemotherapie erlangt; doch haben auch einige aromatische Arsinsäuren (mit 5wertigem Arsen), insbesondere das Natrium-Arsanilat (Atoxyl) und das Arsacetin (s. u.) sich im Heilmittelschatz — wenn auch in beschränktem Maße — behauptet, und weitere Arsinsäuren, so das Spirocid (Stovarsol) [für die perorale Syphilistherapie und Prophylaxe] und das Tryparsamid [für die Behandlung der Schlafkrankheit] sind hinzugetreten.

Arsinoxyde konnten trotz ihrer, in manchen Fällen außerordentlich starken trypanociden und spirillociden Wirkung wegen ihrer hohen Giftigkeit nicht zu praktischer Verwendung gelangen.

Auf ein interessantes von A. ALBERT dargestelltes, von KALBERLAH geprüftes Arsenopräparat, das unter dem Namen „Albert 102" den Gegenstand mehrerer Veröffentlichungen bildet und sich noch im Stadium der klinischen Erprobung befindet, sei hingewiesen.

Atoxyl (VER. CHEM. WERKE, Charlottenburg), Arsanilat (*I. G.*), Soamin (BURROUGHS, WELLCOME & CIE. London), Trypoxyl (POULENC FRÈRES, Paris), arsanilsaures Natrium, Natr. arsanilicum $NH_2-C_6H_4-AsO(OH)\cdot ONa$ ist das Mononatriumsalz der p-Amino-phenylarsinsäure. Diese Säure (richtiger genannt: p-Aminobenzolarsinsäure) wird hergestellt, indem man nach BÉCHAMP (*Compt. rend. Acad. Sciences* **56**, I, 1172 [1863]) arsensaures Anilin auf 190—200° erhitzt. Erwärmt man Arsensäure mit überschüssigem Anilin, so bildet sich, wie L. BENDA (*B.* **41**, 2367 [1908]) und unabhängig von ihm PYMAN u. REYNOLDS (*Chem. Ztrbl.* **1908**, II, 781) gezeigt haben, neben der Arsanilsäure (I) eine aromatische Kakodylsäure, die p,p-Diamino-diphenylarsinsäure (II);

I. NH_2—⟨ ⟩—$AsO(OH)_2$; II. NH_2—⟨ ⟩—$AsO(OH)$—⟨ ⟩—NH_2.

Die Reaktionsmasse wird alkalisch gemacht, Arsensäure und arsenige Säure mit Kalk oder Baryt gefällt und das überschüssige Anilin abgetrieben. Die zurückbleibende Flüssigkeit wird mit Natriumchlorid gesättigt und nach längerem Stehen filtriert. Wird dann mit Salzsäure neutralisiert, so fällt zunächst die sekundäre Säure als schwächere Säure aus. Man trennt sie von der Lösung und läßt letztere 24h stehen. Die nun abgeschiedene rohe Arsanilsäure enthält noch geringe Mengen der sekundären Säure. Um sie davon zu befreien, wird sie in Natronlauge gelöst und nun aus der filtrierten Lösung mit Alkohol gefällt. Die sekundäre Säure bleibt quantitativ in Lösung. (Näheres über Darstellung und Reinigung der p-Aminoarylarsinsäuren vgl. L. BENDA und R. KAHN, *B.* **41**, 1674 [1908]; L. BENDA, *B.* **41**, 2369 [1908]; O. und R. ADLER, *B.* **41**, 931 [1908]; WELLCOME und PYMAN, *E. P.* 855 [1908]; L. BENDA, *A. P.* 913 940 übertr. *M. L. B.*)

Die Arsanilsäure ist nicht nur in Alkalien, sondern auch in Mineralsäuren (nicht in Essigsäure) löslich; in Wasser löst sie sich nur sehr schwer. Ihr Mononatriumsalz (Atoxyl) stellt ein farb- und geruchloses, schwach salzig schmeckendes, in Wasser leicht mit neutraler Reaktion lösliches Krystallpulver dar. Arsanilsäure läßt sich diazotieren; die Azofarbstoffe, auch die mit basischen Komponenten gebildeten, sind sodalöslich; sie haben keinen therapeutischen Wert. Durch Verkochen der Diazolösung der p-Arsanilsäure erhält man die p-Oxyphenylarsinsäure, die auch durch Erhitzen von Phenol mit Arsensäure gewonnen werden kann (*M. L. B., D. R. P.* 205 616). Beim Erhitzen der wässerigen Lösung von Atoxyl unter Druck entstehen merkliche Mengen von Anilin, und es darf daher nur durch Tyndallisation (wiederholtes, kurzes Erwärmen auf 65—70°) sterilisiert werden.

Freie Arsanilsäure enthält	34,56% *As*
wasserfreies Natr. arsanilat enthält	31,38% „
Handels-Atoxyl enthält	23—24% „
aus wässerigem Alkohol kryst. Natr. arsanilat enthält	27,27% „

Therapeutisches: Natriumarsanilat ist 1902 unter dem Namen Atoxyl in den Arzneimittelschatz eingeführt worden; es hat hauptsächlich dadurch Bedeutung erlangt, daß ROBERT KOCH es in großem Maßstabe bei der Behandlung der Schlafkrankheit verwendete (s. Einleitung). Die Annahme, daß es ungiftig (Atoxyl) sei, hat sich als irrig erwiesen. Es treten nicht ganz selten Vergiftungen ein, die nicht von etwa abgespaltenem Anilin herrühren, sondern der Verbindung als solcher zuzuschreiben sind. Als besonders charakteristische Nebenerscheinungen sind Sehstörungen (Amaurosen) beobachtet worden. Trotzdem wird das Atoxyl noch weiter als Specificum gegen Trypanosomenerkrankungen verwendet; man nimmt das Risiko allfälliger, selbst schwerer Störungen mit in den Kauf. Bei längerer Behandlung mit Atoxyl tritt, wie EHRLICH gefunden hat, eine Gewöhnung der Trypanosomen an das Mittel ein; solche atoxylfeste Trypanosomenstämme werden durch gewisse andere Arsenverbindungen (Arsacetin und Arsenophenylglycin) sowie durch manche arsenfreie Körper wie Trypanrot, Tryparosan, Trypaflavin abgetötet.

Das Atoxyl wurde subcutan oder intravenös auch bei Syphilis (UHLENHUTH) (ev. als *Hg*-Salz), Tuberkulose, Malaria, Anämie, Nervenkrankheiten mit wechselnden Resultaten angewendet.

Die homologen Arsanilsäuren stehen nach EHRLICH in therapeutischer Beziehung der Muttersubstanz nach. Es zeigt sich hier der ungünstige Einfluß der Methylgruppen. Die o-Toluidinarsinsäure (BENDA) wurde in England unter dem Namen Kharsin angewendet.

Aspirochyl, VER. CHEM. WERKE, Charlottenburg (Asiphyl, Atoxifil, Atyroxyl, atoxylsaures Quecksilber, Hydrargyrum atoxylicum), ist das saure Quecksilbersalz der Arsanilsäure $[NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)O]_2Hg$ und wird durch Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Natriumarsanilat erhalten. Nach *D. R. P.* 237 787 (*Agfa*) entsteht es auch, wenn man Arsanilsäure auf Quecksilberoxyd oder Sublimat wirken läßt. Die Verbindung soll die Wirksamkeit ihrer Komponenten besitzen, ohne die unangenehmen Eigenschaften des Atoxyls zu zeigen (?).

Argatoxyl ist arsanilsaures Silber, ein in Wasser unlösliches, 33% *As* und 33% *Ag* enthaltendes Präparat. Es wird von den VER. CHEM. WERKEN, Charlottenburg, in 10%iger Aufschwemmung in Olivenöl in den Handel gebracht.

Arsacetin (*I. G.*), $CH_3 \cdot CO \cdot NH$—⟨ ⟩—$AsO(OH) \cdot ONa + 4H_2O$, acetarsanilsaures Natrium, entsteht durch Acetylierung von Natriumarsanilat. Über die Herstellung vgl. P. EHRLICH u. A. BERTHEIM, *B.* **40**, 3296 [1907]; nach BENDA gelingt die Acetylierung glatt in wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur; auch nach BART (*D. R. P.* 250 264) läßt sich die Verbindung herstellen.

Im Gegensatz zum Arsanilat (Atoxyl), dessen Lösungen sich beim Kochen zersetzen und Arsensäure abspalten, können Arsacetinlösungen selbst bei 130° (unter Druck) sterilisiert werden.

Das Arsacetin ist nach den Tierversuchen weit weniger giftig als Atoxyl und wirksamer bei Trypanosomiasis und Spirillosen. Atoxylfeste Stämme werden nach EHRLICH durch Arsacetin abgetötet. Die ersten Versuche gegen Syphilis stellte A. NEISSER an (Kombination mit Quecksilber).

Weitere Indikationen für Arsacetin: Pellagra, Stoffwechselkrankheiten, Anämien, besonders auch die perniziöse Anämie, Nervenerkrankungen. Anwendung subcutan und peroral (Roborans). Orsudan wird in England die zuerst von BENDA und KAHN dargestellte homologe Acetylverbindung (aus o-Toluidin) genannt.

Hectine, Hectin $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH\text{—}\langle\bigcirc\rangle\text{—}AsO(OH) \cdot ONa$, benzolsulfo-p-aminophenylarsinsaures Natrium, wird aus Arsanilat und Benzolsulfochlorid hergestellt (*M. L. B., D. R. P.* 191 548). Da es nach den Tierversuchen keinerlei Vorzüge gegenüber dem Arsacetin besitzt, wurde es in Deutschland nicht in den Handel gebracht. In Frankreich, wo bekanntlich kein Patentschutz für Arzneimittel besteht, wurde es von MOUNEYRAT dargestellt und von HALLOPEAU für die Behandlung der Syphilis empfohlen.

Hectargyre ist eine Quecksilberverbindung von Hectin.

Tryparsamid ist das Natriumsalz der N-phenyl-glycinamid-p-arsinsäure $H_2O_3As\text{—}\langle\bigcirc\rangle\text{—}NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$, die von JACOBS und HEIDELBERGER aus Arsanilat und Chloracetamid (*A. P.* 1 280 119—1 280 127) im ROCKEFELLER-Institut dargestellt wurde und bei Trypanosen, namentlich der menschlichen Schlafkrankheit und der als Mal de caderaś bekannten Pferdekrankheit, sehr gute Wirkung zeigen soll. Auch zur Behandlung der Neurolues ist das Präparat, zum Teil kombiniert mit Quecksilbersalicylat, angewendet worden; die meist von amerikanischen Autoren gemeldeten außerordentlich günstigen Ergebnisse konnten von anderer Seite nur teilweise bestätigt werden; das Präparat soll relativ gut verträglich sein; es erzeugt jedoch bisweilen Arsendermatitiden und, wie viele andere Arsinsäuren, häufig Sehstörungen. Immerhin bedeutet wohl die Einführung dieses Präparates in die Therapie einen Fortschritt gegenüber der Behandlung mit Atoxyl.

Spirocid (*I. G.*) (Stovarsol, POULENC FRÈRES, Paris) ist 3-Acetamino-4-oxyphenylarsinsäure. Reduziert man 3-nitro-4-oxy-phenylarsinsäure (BENDA), die bei durchgreifender Reduktion bekanntlich Salvarsan liefert, unter bestimmten Bedingungen alkalisch, so bleibt der Arsinsäurerest intakt, und es entsteht die entsprechende Amino-oxyphenylarsinsäure, die EHRLICH als solche sowie in Form ihrer Acetylverbindung (*P. A. F.* 33 613 *M. L. B.*) schon vor Jahren in Händen hatte, die er aber nicht in die Therapie einführte, da sie in ihrer Wirksamkeit weit gegen Salvarsan zurückstand.

In neuerer Zeit haben FOURNEAU, LEVADITI, NAVARRO-MARTIN, TRÉFOUEL und andere französische Forscher gefunden, daß das acetylierte Produkt, welches auch nach dem Verfahren von BENDA und SIEVERS (*I. G., Schw. P.* 122 190) dargestellt werden kann, peroral angewendet, verhältnismäßig gut vertragen wird und sowohl therapeutisch als auch prophylaktisch bei Lues gute Dienste leistet. Die Verbindung ist haltbar, geschmackfrei und wird vom Magen-Darm-Kanal relativ leicht resorbiert. Der Arsengehalt des Spirocids beträgt etwa 27%; weißes, geruchloses, krystallinisches, in Wasser und Weingeist schwer, in Alkali leicht lösliches Pulver. Die Tabletten für Erwachsene enthalten 0,25 *g*, die für Kinder 0,01 *g* der wirksamen Substanz. Verwendung: Die Behandlung der Lues mit Salvarsan wird durch die gleichzeitige orale Darreichung von Spirocid unterstützt; ferner kommt das Präparat für die Intervallbehandlung bei der Luestherapie mit den bisherigen bewährten Mitteln Salvarsan, Wismut und Quecksilber in Betracht. In der Kinderpraxis, wo schlecht auffindbare Venen eine Salvarsankur nicht zulassen, bewährt sich Spirocid besonders gut. Auch bei anderen Protozoenerkrankungen, Recurrens, Trypanosomiasis, Amöbendysenterie, Framboësie, Angina Plaut-Vincenti, ferner bei Anämie ist Spirocid mit Erfolg verwendet worden.

Acetylarsan (SOC. CHIMIQUE DES USINES DU RHÔNE) ist das Diäthylaminsalz des Spirocids. Anwendung: subcutan und intramuskulär. Im Handel in gebrauchsfertiger Lösung; bei guter Wirksamkeit soll es bisweilen schwere Nebenerscheinungen hervorrufen.

Tréparsol ist die dem Spirocid (Stovarsol) entsprechende Formylverbindung (LECOQ, FERRAND, Neuilly); die Indikationen sind die gleichen wie die der Acetylverbindung, jedoch scheint die Verbindung erheblich giftiger zu sein (leichtere Abspaltung des Säurerestes?).

Salvarsan (EHRLICH-HATA 606, *I. G.*), *OH*–⟨⟩–*As* = *As*–⟨⟩–*OH* ist

HCl·*NH*$_2$ *NH*$_2$·*HCl*

das Dichlorhydrat des p,p'-Dioxy-m,m'-diamino-arsenobenzols, wurde zuerst dargestellt von EHRLICH und BERTHEIM (*B.* **45**, 756 [1912]) durch Reduktion der p-Oxy-m-nitro-phenylarsinsäure (L. BENDA, *B.* **44**, 3449 [1911], L. BENDA und A. BERTHEIM, *B.* **44**, 3445 [1911]) und im Tierversuch durch S. HATA geprüft (P. EHRLICH und S. HATA Chemotherapie der Spirillosen 1910).

Die als Ausgangsmaterial dienende Nitro-oxy-phenyl-arsinsäure kann z. B. durch Nitrieren der p-Oxyphenylarsinsäure oder durch Erwärmen der Nitroarsanilsäure mit Ätzalkalien gewonnen werden (BENDA, *D. R. P.* 235 141, *M. L. B.*), ferner (nach *D. R. P.* 245 536) aus der 3-Nitro-4-chlorphenylarsinsäure. Die Reduktion kann stufenweise oder aber in einer einzigen Operation bis zum Endprodukt durchgeführt werden. Nach EHRLICHs Versuchen ist das Natriumhydrosulfit ein hierfür besonders geeignetes Reduktionsmittel; auch die unterphosphorige Säure bei Gegenwart von Jodwasserstoff gibt gute Resultate (*D. R. P.* 286 432, 271 894, *M. L. B.*). Reduziert man mit Natriumamalgam, so wird zunächst Aminophenol-arsinsäure gebildet; diese kann man mittels Jodkalium und schwefliger Säure zum Aminophenol-arsinoxyd und letzteres z. B. mit Natriumhydrosulfit zur Arsenoverbindung reduzieren (P. EHRLICH und BERTHEIM, *B.* **43**, 917 [1910]; *B.* **44**, 1260 [1911]).

Nitroaminoarylarsinsäuren kann man mit Natriumamalgam (A. BERTHEIM, *B.* **41**, 1657 [1908]) oder Eisenoxydul (L. BENDA, *B.* **44**, 3449 [1911]) in Diaminoarylarsinsäuren überführen. Azofarbstoffe, die den Arsinsäurerest enthalten, lassen sich unter ganz bestimmten Bedingungen mit Hydrosulfit oder Metallen, wie Aluminium, in der Weise spalten, daß der Arsinsäurerest intakt bleibt (L. BENDA, *B.* **44**, 3580 [1911]).

Darstellung: 50 *g* Nitroarsanilsäure (*B.* **44**, 309 [1911]) werden in 150 cm^3 Kalilauge von 36° *Bé* gelöst. Die rote Lösung wird dann so lange auf 80° erwärmt (Ammoniakabspaltung), bis eine angesäuerte Probe, mit Natriumnitrit versetzt, keine R-Salz-Reaktion mehr gibt. Die Lösung, die stark nach Ammoniak riecht, wird nun mit 300 *g* Eis verdünnt, hierauf mit 100 cm^3 reiner Salzsäure (1,185 *spez. Gew.*) übersättigt. Die gebildete Nitrooxyphenylarsinsäure fällt nach längerem Stehen aus.

Zur Reduktion zu Salvarsan werden in 13 *l* Wasser 513 *g* krystallisiertes Magnesiumchlorid und hierauf 2950 *g* Natriumhydrosulfit (80%ig) eingerührt. Unmittelbar nachher läßt man eine kalte Lösung von 197 *g* Nitrooxyphenylarsinsäure in 4,5 *l* Wasser und 135 cm^3 $^n/_{10}$-Natronlauge einlaufen. Man wärmt dann auf 55–60° an; allmählich beginnt ein gelber Niederschlag sich abzuscheiden, dessen Menge mit der Zeit zunimmt. Sobald die Reduktion beendet ist (eine filtrierte Probe darf sich beim Erhitzen nur noch schwach trüben), wird abgesaugt, gut ausgewaschen und gepreßt. Der noch feuchte Niederschlag wird dann durch Lösen in 1700 cm^3 Methylalkohol und der berechneten Menge alkoholischer Salzsäure (0,75 *Mol.*) in das Dichlorhydrat übergeführt. Dieses wird durch Zufügen von stark gekühltem Äther als feiner mikrokrystallinischer, fahlgelber Niederschlag ausgefällt. Man saugt ab, wäscht mit Äther, trocknet im Vakuum und füllt das Präparat in hoch evakuierte oder mit einem indifferenten Gas gefüllte Röhrchen ab. Da das Präparat außerordentlich leicht durch den Sauerstoff der Luft in das eminent giftige Aminooxyphenylarsinoxyd übergeführt wird, muß bei allen oben beschriebenen Operationen diese Einwirkung der Luft verhindert werden. Die Fabrikation wird dadurch natürlich erschwert.

Salvarsan, das in mit Stickstoff gefüllten Ampullen im Handel ist, ist ein gelbes Pulver, das sich in Wasser mit gelber Farbe und saurer Reaktion löst. Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure fällt das sehr schwer lösliche Sulfat aus. Mit p-Dimethylaminobenzaldehyd in verdünnter Salzsäure gibt es eine orange Färbung. Setzt man der Aldehydlösung etwas Sublimat zu, so wird die Reaktion empfindlicher und ist dann geeignet zum Nachweis des Salvarsans in Körpergeweben (EHRLICH, BERTHEIM, l. c.).

Von großer Wichtigkeit ist es festzustellen, ob und wieviel von der 20mal giftigeren Arsinoxydverbindung, z. B. einem verdorbenen Präparat, beigemengt ist. Dies kann zwar auf chemischem Wege, z. B. durch Titration, festgestellt werden, jedoch ist die biologisch-toxikologische Methode wohl die schärfste Kontrolle. Die Dosis tolerata des Höchster Präparates beträgt subcutan für Mäuse pro 20 *g* Lebendgewicht 1 cm^3 1 : 125 bis in maximo 1 : 150.

Therapeutisches: Das Salvarsan, heute von vielen Ärzten „Altsalvarsan" genannt, eignet sich zur Behandlung der primären, sekundären und tertiären Syphilis und deren Begleiterscheinungen; besonders auch für diejenigen Fälle, bei welchen es auf den raschen Erfolg ankommt und wo Quecksilber und Jod sich unwirksam

zeigen oder nicht vertragen werden. Bei beginnender Tabes und Frühparalyse ist nur dann Aussicht auf Erfolg vorhanden, wenn sofort bei Auftreten der allerersten Symptome die Behandlung einsetzt.

Bei primärer Syphilis ist, besonders in Kombination mit Quecksilber, Heilung in über 90% der Fälle erzielt. Bei sekundärer und tertiärer Syphilis ist ebenfalls gleichzeitige Quecksilber-, Wismut- oder Jodtherapie zu empfehlen.

Ganz vorzügliche Resultate wurden bei Malaria tertiana, Recurrens, Framboësie, Aleppobeule, Filaria, Pemphigus, Lichen ruber planus, Angina Plaut-Vincenti, Alveolarpyorrhöe, Pellagra, Kala Azar, Ulcus tropicum sowie bei der Brustseuche der Pferde und der afrikanischen Rotzkrankheit erzielt.

Die Anwendung geschieht am besten in Form von intravenösen Injektionen. Für die Herstellung der Lösung ist es absolut notwendig, sich genau an die Gebrauchsanweisung zu halten, insbesondere frisch destilliertes, steriles Wasser zu verwenden (WECHSELMANN). Dann werden die anfänglich dem Präparat zur Last gelegten, bisweilen beobachteten unangenehmen Nebenerscheinungen vermieden oder auf ein Minimum reduziert. Bei technisch mangelhafter Injektion sowie Verwendung von bakterienhaltigem Wasser sind natürlich selbst Todesfälle nicht ausgeschlossen.

Salvarsannatrium (*I. G.*). Das ursprüngliche Salvarsan, jetzt häufig „Altsalvarsan" genannt, löst sich in Wasser mit saurer Reaktion und muß vor seiner Anwendung durch Alkalisierung mit Natronlauge in das Natriumsalz übergeführt werden. Die hierbei nötigen, etwas umständlichen Manipulationen werden vermieden, wenn man an Stelle des Salvarsans das von der *I. G.* in fester Form in den Handel gebrachte Salvarsannatrium verwendet, das in Wasser leicht löslich ist. Die Wirksamkeit ist in entsprechender Dosis (0,1 *g* Salvarsan = 0,15 *g* Salvarsannatrium) die gleiche wie die des Salvarsans.

Mediz. Literatur: Ein Präparat, das in der Literatur zu einem so reichen Austausch der Gedanken und Erfahrungen geführt hat, wie das Salvarsan, ist bis heute noch nicht in die Therapie eingeführt worden (*Merck*, XXV, 426.). EHRLICH, Abhandlungen über Salvarsan. München, J. H. Lehmanns Verlag (4 Bände 1911, 1912, 1913, 1914). – KOLLE-ZIELERs Handbuch der Salvarsantherapie. Urban & Schwarzenberg, Berlin-Wien.

Chem. Literatur: L. BENDA, *B.* 44, 3293, 3300, 3449, 3578 [1911]; 45, 53 [1912]. — L. BENDA und A. BERTHEIM, *B.* 44, 3445 [1911]. – A. BERTHEIM, *B.* 44, 3093 [1911]; *B.* 45, 2130 [1912]. – P. EHRLICH und A. BERTHEIM, *B.* 45, 746 [1912]. – P. KARRER, *B.* 46, 249, 515 [1913]. – MAMELI, *Bolletino Chimico Farmaceutico* 48, 682. – Eine Zusammenstellung der wissenschaftlichen und der Patentliteratur bis 1924 findet man in: BAUER und BENDA, Chemie der organ. Arsenverbindungen.

Joha (Dr. KADES Oranien-Apotheke, Berlin) ist eine Salbe aus 40% Salvarsan, Jodipin und Adeps Lanae anhydr., die für intramuskuläre Injektionen in Spritzenröhrchen in den Handel kommt, aus denen das Joha direkt injiziert wird (soll haltbar sein; 1 cm^3 Joha = 0,4 *g* Salvarsan (SCHINDLER, *D. R. P.* 260 527).

Neosalvarsan (*I. G.*), dargestellt von P. EHRLICH, enthält als wirksamen Bestandteil neben anorganischen Salzen dioxy-diamino-arsenobenzol-mono-methansulfinsaures Natrium:

$$\underset{As=As}{\overset{OH\quad OH}{NH_2-\bigcirc\;\bigcirc-NH_2}} + HO\cdot CH_2\cdot O\cdot SONa = \underset{As=As}{\overset{OH\quad OH}{NH_2-\bigcirc\;\bigcirc-NH\cdot CH_2\cdot O\cdot SONa}} + H_2O.$$

25 *g* Salvarsan löst man in 1250 *g* Wasser und fügt unter Rühren eine Lösung von 25 *g* Formaldehydsulfoxylat in 250 *g* Wasser und nach einer Stunde 80 cm^3 10%ige Natriumcarbonatlösung hinzu. In die klare Lösung gibt man 100 cm^3 12%ige Salzsäure. Die ausgefällte Säure wird abgesaugt, ausgewaschen und im Vakuum getrocknet. Sie enthält nur eine saure, schwefelhaltige Gruppe. Um sie in das Natriumsalz überzuführen, suspendiert man 20 *g* der Säure in 70–80 cm^3 Wasser, bringt sie durch Zusatz von 20 cm^3 $^n/_2$-Natronlauge in Lösung und gießt diese Lösung in dünnem Strahle in 1000 cm^3 Alkohol. Die Fällung wird abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Sie enthält nur ein Atom *Na* (*D. R. P.* 245 756, *M. L. B.*); *A. P.* 1 024 993 (KORNDÖRFER).

Besonders reine, hellgefärbte Produkte von verhältnismäßig geringer Toxizität erhält man, wenn man die Kondensation statt in wässeriger in alkoholischer (Glykol)-Lösung vornimmt (*D. R. P.* 260 235, *M. L. B.*). Andere neutral reagierende wasserlösliche Derivate des Salvarsans entstehen, wenn man auf dieses (nach *D. R. P.* 249 726, *M. L. B.*) Formaldehyd-bisulfit oder (*D. R. P.* 250 745, *M. L. B.*) Chloressigsäure einwirken läßt und die erhaltenen Säuren in ihre Alkalisalze überführt.

Nach einem von BENDA angegebenen Verfahren (*D. R. P.* 263 460, *M. L. B.*, Zusatz zu *D. R. P.* 245 756) kann man das Neosalvarsan auch herstellen, indem man nicht das isolierte Salvarsan, sondern direkt die 3-Nitro-4-oxyphenylarsinsäure (L. BENDA und A. BERTHEIM, *B.* 44, 3445, [1911]; L. BENDA, *B.* 44, 3449 [1911]) oder die 3-Amino-4-oxyphenylarsinsäure (EHRLICH und BERTHEIM, *B.* 45, 757 [1912]) oder endlich nach *M. L. B.* die diesen Arsinsäuren entsprechenden Arsinoxydverbindungen

(EHRLICH und BERTHEIM, *B.* 45, 759 [1912]) mit Formaldehydsulfoxylat ev. unter Zusatz von Natriumhydrosulfit behandelt.

Das Neosalvarsan stellt ein hellgelbes Pulver dar, das sich in Wasser mit fahlgelber Farbe und vollkommen neutraler Reaktion leicht und klar auflöst.

Therapeutisches: Das Neosalvarsan hat gegenüber dem Salvarsan den Vorzug, in Wasser neutral löslich zu sein; die gebrauchsfertige Lösung ist also weit rascher und einfacher herstellbar. Die Lösungen müssen sofort nach ihrer Bereitung injiziert werden, da sie sich noch leichter als die Salvarsanlösung unter Bildung hochtoxischer Produkte oxydieren. In bezug auf den Arsengehalt entsprechen 1,5 *g* Neosalvarsan = 1,0 *g* Salvarsan. Indikationen s. unter Salvarsan. Anwendungsweise: intravenös oder intramuskulär, nicht subcutan wegen Infiltratbildung; auch hier ist die Verwendung von bakterienfreiem Wasser von höchster Wichtigkeit. Das für die Lösung notwendige Aqua redestill. steril. wird in den „kombinierten" Packungen von Neosalvarsan (*I. G.*) mitgeliefert.

Da durch gleichzeitige Applikation von Milchzucker in hypertonischer Lösung die Wirkung der Salvarsanpräparate in verschiedener Richtung günstig beeinflußt, unter anderem auch die Toleranz gegenüber Arsen erhöht wird, so hat die *I. G.* auch Packungen von Neosalvarsan und, getrennt davon, gesättigter sterilisierter Lactoselösung in den Handel gebracht; die Mischung der beiden Komponenten wird erst kurz vor der Injektion bereitet.

Myosalvarsan (*I. G.*) ($C_{12}H_{10}O_2As_2N_2[CH_2 \cdot SO_3Na]_2$) (s. KOLLE, *Dtsch. med. Wchschr.* **1927**, 475), dioxydiaminoarsenobenzol-dimethandisulfonsaures Natrium. Darstellung: Auf Salvarsanbase läßt man Formaldehydbisulfit-Natrium einwirken; gelbes, in Wasser leicht und vollkommen klar lösliches Pulver. *As*-Gehalt 18—19%; luftempfindlich. Dient zur intramuskulären und subcutanen Injektion. Hat in den vorgeschriebenen Dosen gleiche Wirkung wie die intravenöse Injektion von Salvarsan und Neosalvarsan. Von ähnlicher Zusammensetzung scheinen das amerikanische Sulfarsphenamin und das französische Sulfarsenol zu sein.

Galyl, von MOUNEYRAT (*D. P. a.* M. 55286) erfunden, soll Tetraoxy-diphosphamino-diarsenobenzol sein. Es wurde bereits 1913 vom LABORATOIRE NALIN, Villeneuve, in den Handel gebracht. Arsengehalt 33%. Auflösung und Anwendung ähnlich den Salvarsanpräparaten, therapeutischer Quotient geringer als der des Neosalvarsans. Nebenwirkungen sehr häufig. Die Anwendung von Galyl ist im wesentlichen auf Frankreich beschränkt geblieben; doch wurde es während des Weltkrieges hin und wieder auch in England gebraucht. Ein für intramuskuläre Anwendung empfohlenes Präparat ist das Eparséno (Pomaret 132), das eine Lösung von Salvarsan in Glucose darstellt. Analoge Produkte werden nach dem *E. P.* 177 283 (BOOTS) gewonnen.

Silbersalvarsan (*I. G.*). Natriumsalz des Silber-dioxydiaminoarsenobenzols; von EHRLICH und KARRER (*B.* **48**, 1634 [1915]) dargestellt. Nach *D. R. P.* 270 253 (*M. L. B.*) läßt man Silbersalze auf Salvarsan einwirken und behandelt das Reaktionsprodukt mit Alkali. Die Konstitution des Silbersalvarsans steht nicht fest; die Frage, wie das Silber gebunden ist, ist nicht geklärt. BINZ, BAUSCH und URBSCHAT (*Ztschr. angew. Chem.* **38**, 740 [1925]) fassen das Silbersalvarsan als das Natriumsalz einer Diamino-dioxy-arsenobenzolmono-silbersäure auf:

$$NaO(NH_2)C_6H_3 \cdot As = As \begin{cases} ONa \\ Ag \\ C_6H_3(NH_2)ONa \end{cases}$$

Silbersalvarsan ist ein braunschwarzes Pulver. Das Handelspräparat enthält 18,5 bis 19,5% *As* und 12—13% *Ag*. Die alkalisch reagierende, wässerige Lösung ist semikolloid (BAUER); sie nimmt aus der Luft CO_2 auf unter Abscheidung einer braunen Haut. Der chemotherapeutische Wert des Präparates für die Syphilistherapie wurde von KOLLE erkannt, die Bedeutung des Silbers als Antisyphiliticum von KOLLE und RITZ im Tierversuch festgestellt. Durch die Kombination mit Silber ist das Salvarsan — nach den Ergebnissen des Tierversuchs — aktiviert und verstärkt.

Verwendung: in erster Linie Abortivbehandlung der Syphilis in der Primärperiode und Frühperiode der Sekundärlues mit manifesten Erscheinungen; tertiäre Prozesse, Tabes und Paralyse.

Mediz. Literatur: W. KOLLE, *Dtsch. med. Wchschr.* **1918**, Nr. 43, 44; **1920**, Nr. 2. – W. KOLLE und H. RITZ, *Dtsch. med. Wchschr.* **1919**, Nr. 18.

Chem. Literatur: H. BAUER, Arbeiten aus dem STAATSINSTITUT FÜR EXPERIMENTELLE THERAPIE UND DEM GEORG-SPEYER-HAUS **1919**, H. 8 und H. 9. – A. BINZ, *Ztschr. angew. Chem.* **33**, I. 265, **1920**. – A. BINZ, H. BAUER und A. HALLSTEIN, *B.* **53**, 416 [1920]. – P. EHRLICH und P. KARRER, *B.* **48**, 1634 [1915]. – P. KARRER, *B.* **52**, 2319 [1919]. – BINZ und LUDWIG, *B.* **55**, 3826 [1922]. – BINZ, BAUSCH und URBSCHAT, *Ztschr. angew. Chem.* **38**, 740 [1922].

Luargol (POULENC FRÈRES, Paris) (DANYSZ) (*Compt. rend. acad. Sciences* **159**, 452 [1914]), soll ein 3.3-Diamino-4,4-dihydroxy-arsenobenzol-silberbromid-antimonylsulfat folgender Formel sein: $(C_{12}H_{12}O_2N_2As_2)_2Ag\,Br.\,SbO.(H_2SO_4)_2$? Es enthält also außer *As* und Silber noch Antimon und Brom; früher führte es den Namen Nargol (*Merck* XXX, 211); *Ztschr. angew. Chem.* **1916**, 320). Verwendung: Lues und Trypanosen.

Disodoluargol soll das Natriumsalz des Luargols sein.

Neostibarsan ist ein analoges Präparat der BANYU, SEIMI CO., Tokyo.

Neosilbersalvarsan (*I. G.*) ist eine molekulare, in Lösung ziemlich stabile Verbindung, die durch Einwirkung von Silbersalvarsannatrium auf Neosalvarsan unter bestimmten Bedingungen entsteht (BINZ, KOLLE und BAUER; *M. L. B., D. R. P.* 375 717; KOLLE, BINZ, *A. P.* 1 431 671); Braunschwarzes, in Wasser leicht und klar mit schwach alkalischer Reaktion lösliches Pulver. Seine Lösung wird durch die Kohlensäure der Luft nicht zersetzt (Unterschied von Silbersalvarsan). *As*-Gehalt etwa 20%, Silbergehalt etwa 6%. Seine Konstitution ist nicht mit Sicherheit aufgeklärt; Neosilbersalvarsan verhält sich im Tierversuch als aktiviertes und biologisch verstärktes Neosalvarsan; die absolute Heildosis entspricht derjenigen des Altsalvarsans und übertrifft diejenige des Neosalvarsans bei annähernd gleicher Giftigkeit um das Doppelte.

Nach den klinischen Erfahrungen entsprechen 0,3 *g* Neosilbersalvarsan in ihrem Heilwert 0,4 *g* Neosalvarsan; da Silber und seine Verbindungen (nach den Tierversuchen von KOLLE und RITZ) starke antisyphilitische Wirkung besitzen, so liegt in der Vereinigung von Salvarsanpräparaten mit Silber eine recht günstige Kombination vor. Neosilbersalvarsan wird gut vertragen. Verwendung: Intravenöse Syphilisbehandlung, Abortivkur, Kombinationstherapie.

Chem. Literatur: BINZ und BAUSCH, *B.* 58, 987 [1925]. – A BINZ, *Klinische Wochenschrift* **2**, 209 [1923]; *Ztschr. angew. Chem.* **36**, 551 [1925]). – BINZ, Arbeiten aus dem STAATSINSTITUT FÜR EXPERIMENTELLE THERAPIE UND DEM GEORG-SPEYER-HAUS **9**, 5 [1919].

Iso-Doppelampullen. Um eine sofortige bequeme Herstellung einwandfreier, gebrauchsfertiger Lösungen von Neosalvarsan, Salvarsannatrium, Silbersalvarsan und Neosilbersalvarsan zu ermöglichen, liefert die *I. G.* diese Präparate auch in sog. Iso-Doppelampullen, deren Konstruktion und Handhabung aus dem den Packungen beigelegten Prospekte ersichtlich ist.

Sulfoxylsalvarsan (*I. G.*), *D. R. P.* 313 320 (*M. L. B.*), ist die 5%ige, stabilisierte Lösung des p-Arsenophenyldimethylaminopyrazolonsulfoxylates ($C_{23}H_{25}O_4N_6$-As_2SNa).

Von STREITWOLF hergestelltes Arsenoantipyrinderivat; wurde unter dem Namen „Präparat 1495" und „Sulfoxylatsalvarsan" von KOLLE, der die therapeutische Bedeutung und die besonderen biologisch-chemischen Eigenschaften feststellte, in die Therapie eingeführt. Das Präparat ist in Lösung (bei Luftabschluß) haltbar

Darstellung: p-Amino-1-phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol wird nach dem BARTschen Verfahren (s. o.) in die entsprechende Arsinsäure übergeführt; dann wird mit Dimethylsulfat alkyliert, die Antipyrinarsinsäure nitrosiert, reduziert und sulfoxyliert. – Ein – von BENDA 1907 gezeigter Weg – (unveröffentlicht) zur Darstellung von Arsenpyrazolonderivaten geht aus von der Phenylhydrazinarsinsäure, die, mit Acetessigester kondensiert, zunächst zum p-Arsinsäure-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon führt (s. BAUER und BENDA, in KOLLE-ZIELERS Handbuch, S. 439).

$CH_3 \cdot C = C \cdot NH_2$ | $CH_3 \cdot C = C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot O \cdot SONa,$

$CH_3 \cdot N$ CO | $CH_3 \cdot N$ CO

N | N

As ═══════ As

Das Sulfoxylsalvarsan, das als Trockensubstanz 17,5–18,5% *As* enthält, ist als blutisotonische, 5%ige Lösung von gelber Farbe und eigenartigem Geruch im Handel. Unter einem indifferenten Gas (z. B. Stickstoff) ist die Lösung, wenn vor Licht geschützt, dauernd haltbar.

Indikation: Das Präparat ist relativ ungiftig; es wirkt langsam, aber nachhaltig und bleibt verhältnismäßig lange im Körper, weshalb es, im Gegensatz zu den rasch wirkenden, eigentlichen Salvarsanabkömmlingen für die Behandlung der floriden primären und sekundären Lues nicht geeignet ist, sich aber als ein die Umstimmung des Körpers in den späteren Stadien der Syphilis unterstützendes Präparat erweist; auch für die Therapie von Framboësie, Recurrens, Malaria tertiana wurde es empfohlen.

Arsalyt (*I. G.*), das Carbaminat des 3,5,3′,5′-Tetramino-4,4′-bis-methylamino-arsenobenzols

$$CH_3 \cdot NH - C_6H_2(NH_2)_2 - As = As - C_6H_2(NH_2)_2 - NH \cdot CH_3$$

zuerst von L. ACH und ROTHMANN (*Boehringer, D. R. P.* 285 572, 286 854, 286 855; übertragen auf *M. L. B.*) dargestellt, leitet sich vom 3,4,5,3′,4′,5′-Hexaminoarsenobenzol ab, das durch Reduktion der Dinitroarsanilsäure (L. BENDA, *B.* **45**, 53; **47**, 1316) gewonnen wird.

Darstellung: Dimethylanilinarsinoxyd wird unter bestimmten Bedingungen nitriert und die entstehende Dinitromethylnitraminophenyl-p-arsinsäure mit Zinn und Salzsäure reduziert. Die Überführung in das wasserlösliche Carbaminat wird durch Lösen in Natriumbicarbonat bewerkstelligt (L. ACH und A. ROTHMANN; *Boehringer, D. R. P.* 269 660, 291 317; übertragen auf *M. L. B.*; vgl. KARRER, *B.* **47**, 2275 [1914]). Das Präparat soll zur Behandlung von Lues dienen (GIEMSA, *Münch. med. Wchschr.* **1913**, 1074).

Indikationen: Spirochätenkrankheiten, auch Schweinerotlauf (KOLLE und SCHLOSSBERGER), Brustseuche und Rotlaufseuche der Pferde.

Schon vor Ausbruch des Weltkrieges, namentlich aber im Verlauf desselben, hat sich das Ausland bemüht, Ersatzpräparate oder direkte Nachahmungen des Salvarsans u. s. w. darzustellen, unter Benutzung der Patente vom *M. L. B.* Nachstehend seien einige solcher Nachahmungen aufgeführt. Außerdem wurden – auch im Inland – plumpe Fälschungen verübt, indem gelblich gefärbtes Kochsalz u. dgl. in täuschend etikettierten Ampullen in den Handel gebracht wurde.

Ausländische Nachahmungen von Salvarsan und dessen Derivaten:

1. Frankreich. Arsenobenzol (BILLON). Novarsenobenzol (BILLON), Novarsan (DUCATTE), Sanar (CARRION & Co.), Tréparsenan, Néotréparsenan (CLIN).
2. England. Kharsivan, Neokharsivan (BURROUGHS); Salvarsan und Neosalvarsan (EVANS, LESHER und WEBB), Kharsulphan (BURROUGHS).
3. Canada. Diarsenol, Neodiarsenol.
4. Vereinigte Staaten von Amerika. Arsphenamin, Neoarsphenamin.
5. Japan. Tanvarsan, Neotanvarsan, Arsaminol, Neoarsaminol, Neoneoarsaminol, Ehramisol, Neoehramisol, Ehramisolnatrium, Arsemin, Neoarsemin, Neoneoarsemin.
6. Italien. Jacol, Neojacol.
7. Schweiz. Neomesarca (HOFFMANN-LAROCHE); Novarsol.

Die sämtlichen deutschen Original-Salvarsan-Präparate (*I. G.*) werden staatlich geprüft im STAATSINSTITUT FÜR EXPERIMENTELLE THERAPIE UND DEM GEORG-SPEYER-HAUS in Frankfurt a. M. Erst wenn diese Kontrolle die einwandfreie Beschaffenheit ergeben hat, werden die Präparate freigegeben. Außerdem sind sorgfältig ausgearbeitete „Richtlinien für die Verwendung der Salvarsanpräparate" vom Reichsgesundheitsrat aufgestellt worden (KOLLE, LEUPOLD, Die staatliche Prüfung der Salvarsanpräparate und ihre experimentellen Grundlagen; Arbeiten aus dem STAATSINSTITUT FÜR EXPERIMENTELLE THERAPIE UND DEM GEORG-SPEYER-HAUS, H. 18, 1927).

Literatur: Chemische Monographien über organische Arsenverbindungen: 1912: H. SCHMIDT, Aromatische Arsenverbindungen (Berlin, J. Springer). – 1912: M. NIERENSTEIN, Organische Arsenverbindungen und ihre chemotherapeutische Bedeutung. F. Enke, Stuttgart, *Chem. Vorträge*, Bd. XIX. – 1913: A. BERTHEIM, Handbuch der organischen Arsenverbindungen. Verlag F. Enke, Stuttgart, Bd. IV, der Chemie in Einzeldarstellungen. Herausgegeben von Prof. J. Schmidt. – 1918: GILBERT T. MORGAN, Organic compounds of Arsenic and antimony. Verlag: Langmans, Green & Co., London u. s. w. – 1923: RAIZISS und GAVRON, Organic arsenical compounds. The Chemical Catalog Company, Inc., New York. – 1924: H. BAUER und L. BENDA, Chemie der organischen Arsenverbindungen in KOLLE-ZIELERS Handbuch der Salvarsantherapie. Urban & Schwarzenberg, Berlin und Wien. – 1925: E. FOURNEAU, Dérivés de l'arsenic dans la Chimiothérapie des Trypanosomiases et des Spirilloses (C. r. de la sixième Conférence internationale de la Chimie, Bucarest). *L. Benda.*

Arsenblei. Arsen und Blei sind im festen Zustande ineinander unlöslich und bilden bei 3,3% Arsen ein Eutektikum mit dem *Schmelzp.* 288° (s. Legierungen) Ein Zusatz von Arsen zum Blei kommt in Frage nur in Höhe des Eutektikums und ist praktisch meist ganz erheblich geringer, da leicht Entmischung eintritt. Der Arsenzusatz übt auf das Blei eine stark härtende Wirkung aus und erhöht außerdem die Dünnflüssigkeit des geschmolzenen Materials und die Neigung zur Bildung kleiner Tröpfchen. Technisch angewendet wird dies zur Herstellung von Schrotkugeln, die 0,2—0,5% Arsen enthalten. Im Kriege wurde Arsen als Ersatz für Antimon, auch zur Härtung des Bleies für andere Zwecke benutzt (s. auch Bleilegierungen). *E. H. Schulz*

Arsen-Duploferrin (Joh. A. Wülfing, Berlin), Mischung des Duploferrins (Eisennucleinat—Natriumcitrat—Albumose) mit arseniksaurem Kalium. Tabletten von 0,4 *g* enthalten 1 *mg* As_2O_3. Gegen Anämie, Schwächezustände. *Dohrn.*

Arsenferratin und **Arsenferratose** s. Arsenverbindungen, organische.

Arsenohyrgol s. Arsenverbindungen, organische Bd. I, 601.

Arsylen (F. Hoffmann-La Roche & Co., A. G., Basel) Allylarsinsäure $CH_2 = CH \cdot CH_2 \cdot AsO(OH)_2$, bildet farblose Krystalle vom *Schmelzp.* 129—130°. In Wasser leicht löslich, in Alkohol gut löslich, in Äther unlöslich, gibt mit Alkalien leicht wasserlösliche Salze. Körnchen mit je 0,01 *g* Arsylen als *Ca*-Salz, Ampullen à 1,1 und 2,2 cm^3, enthaltend pro 1 cm^3 0,05 *g* Arsylen als Natriumsalz, zur Behandlung von asthenischen Zuständen, Anämie, Verwendung auch als Roborans in der Dermatologie. Darstellung nach *D. R. P.* 450 022. *Dohrn.*

Artamin s. Atophan Bd. I, 761.

Arthigon (*Schering*) ist ein Gonokokkenvaccin, s. Vaccine.

Artosin s. Atophan Bd. I, 761.

Arzneimittel, synthetische, sind künstlich hergestellte, meist einheitliche, zu Heilzwecken bestimmte organische Verbindungen. Meist beseitigen diese Substanzen nicht die Ursache der Erkrankungen, sondern sie sind nur Mittel zum Heilen, indem sie die selbstheilenden Organleistungen des lebenden Körpers hemmen oder antreiben, meist sogar nur die Krankheitssymptome zum Verschwinden bringen. Eine kleine Anzahl synthetischer Heilmittel beeinflußt die Krankheitserreger selbst, so das Salvarsan die Spirochäten der Syphilis und Framboësie. P. Ehrlich begründete 1909 diese Heilrichtung und gab ihr den Namen Chemotherapie. Sie bildet zur Zeit die Krönung der Arzneimittelsynthese. Dabei kann jedoch nicht verschwiegen werden, daß der endgültige Beweis für Ehrlichs Annahme einer direkten Abtötung der Erreger noch aussteht.

Der Ursprung der Arzneimittelsynthese fällt in die Mitte des 19. Jahrhunderts, als die Pflege der organischen Chemie aus den Laboratorien der Apotheker in die der Chemiker überging und zu gleicher Zeit die Pharmakologie als selbständige Wissenschaft begründet wurde. Der Äther, seit der ersten Hälfte des 16. Jahrhunderts bekannt, fand 1846 erstmalig als Narkoticum Verwendung. Ihm folgte bald das Chloroform. O. Liebreich entdeckte 1869 die schlafmachende Wirkung des schon seit 1832 bekannten Chloralhydrats. H. Kolbe stellte 1874 die Salicylsäure synthetisch aus Phenol her und empfahl sie als Antisepticum.

Mit der Herstellung antipyretisch wirksamer Verbindungen begann die systematische Synthese von Arzneimitteln. In der falschen Voraussetzung, daß in dem seit 1820 bekannten, außer gegen Malaria auch zur Bekämpfung fieberhafter Erscheinungen verwendeten Chinin ein hydrierter Chinolinring vorliege, diente zunächst dieser zum Ausgangspunkt der Synthese künstlicher Fiebermittel. Die Antipyretica Thallin (p-Methoxytetrahydrochinolin), Kairolin (Alkyltetrahydrochinolin) und Kairin (1-Alkyl-8-oxytetrahydrochinolin) konnten ihrer unerfreulichen

Nebenwirkungen wegen sich nicht behaupten. 1883 entdeckte L. KNORR das Antipyrin, das er anfänglich gleichfalls für ein Chinolinderivat hielt. FILEHNE stellte bei der pharmakologischen Untersuchung der Verbindung ihre starke antipyretische Wirkung fest. Er sagte voraus, daß die Einführung einer Dimethylaminogruppe in die Verbindung eine Verstärkung ihrer Wirksamkeit nach sich ziehen würde. Dies bewahrheitete sich glänzend, als 1893 FR. STOLZ das Dimethylaminoantipyrin (Pyramidon) gewann, dem in neuerer Zeit ein anderes Antipyrinderivat, das Melubrin, folgte. Schon 1887 war durch Zufall die fieberherabsetzende Wirkung des Acetanilids beobachtet worden. An dem Molekül dieser Verbindung wurden nun zahlreiche Veränderungen vorgenommen, um die Giftigkeit herabzusetzen. Das wichtigste Ergebnis dieser Forschungen war das Phenacetin von HINSBERG, das p-Äthoxyacetanilid.

Synthetische Schlafmittel wurden das Amylenhydrat, das Sulfonal, von BAUMANN [1885], und sein Verwandter, das Trional, ferner das Urethan. 1903 wurde von MERING die von CONRAD hergestellte Diäthylbarbitursäure als Schlafmittel erkannt. Als Veronal wurde sie in den Handel gebracht, nachdem E. FISCHER ihre Darstellung verbessert hatte. Ihr folgten die halogenhaltigen Schlafmittel Neuronal, Bromural und Adalin und neuerdings eine Anzahl von Barbitursäurederivaten mit mehr oder weniger modifizierter Wirkung.

Die anästhesierende Eigenschaft des Cocains wurde 1882 von KOLLER entdeckt, seine Konstitution von WILLSTÄTTER erkannt. Der hohe Preis des Alkaloids war die Veranlassung, billigere, synthetische Ersatzstoffe zu suchen. Bald erstanden solche in großer Zahl, den verschiedensten chemischen Körperklassen angehörig. Die *Schering*schen Eucaine erschienen 1896 auf dem Markte. Es sind Piperidinderivate. Holocain von *M. L. B.* (1897) ist ein Derivat des Acetamidins, Acoin (*Heyden*) eine Guanidinverbindung. Stovain (FOURNEAU, 1904), Alypin (*Bayer*), Novocain (EINHORN und UHLFELDER; *M. L. B.* 1905), Tutocain u. a. m. sind komplizierte Benzoylderivate aliphatischer Aminoalkohole. Unlösliche Anaesthetica wurden in Orthoform von EINHORN und in den Estern der p-Amino-benzoesäure gefunden. Ihr Äthylester heißt Anästhesin (RITSERT), ihr Propylester Propäsin (LÜDERS), ihr Isobutylester Cycloform. Die Wirksamkeit der löslichen Anaesthetica wurde gesteigert, als man in dem Hormon Adrenalin, von TAKAMINE aus den Nebennieren isoliert, ein Mittel fand, Blutleere zu erzielen. FÜRTH und FRIEDMANN hellten die Konstitution der Verbindung auf, STOLZ bei *M. L. B.* baute es synthetisch auf, ausgehend von Brenzcatechin. Es wird jetzt, zusammen mit lokalanästhesierenden Mitteln, besonders Novocain, allgemein in der Chirurgie, vorzüglich in der Zahnheilkunde, angewendet.

Als synthetische Diuretica erschienen Theobromin, Coffein und Theophyllin. E. FISCHER und W. TRAUBE gelang die Synthese dieser Heilmittel.

Zu den Verbindungen, die ungeahnte Verbreitung fanden, gehören die Acetylsalicylsäure (Aspirin), das Atophan, eine Phenylchinolincarbonsäure, die dem Körper Harnsäure entzieht, das Urotropin (Hexamethylentetramin), von NIKOLAIER als Harnantisepticum eingeführt, das Phenolphthalein, ein prompt wirkendes Abführmittel.

Schließlich erwähnen wir an dieser Stelle noch das Jodoform und seine zahlreichen Ersatzmittel als Wundantiseptica, den künstlichen Campher und seine wasserlöslichen Ersatzpräparate (Hexeton, Coramin, Kardiazol) und besonders die Schwermetallverbindungen. Silber- und Quecksilberverbindungen sind als Antiseptica, letztere auch als spezifische Antisyphilitica bekannt. Auch manche Diuretica (Novasurol, Salyrgan) sind komplexe Quecksilberverbindungen. Mit Goldpräparaten bekämpft man die Tuberkulose. Der Neuzeit angehörig sind ferner die Arsen- und Antimonverbindungen. Mit dem Salvarsan errang die Chemotherapie besondere Erfolge. Optochin (gegen Pneumonie), Plasmochin (gegen Malaria), Germanin (gegen Schlafkrankheit) sind die letzten wichtigen synthetischen Arzneimittel zur Bekämpfung

von Infektionskrankheiten. Als erstes synthetisches Antidiabeticum sei schließlich das Synthalin genannt.

Bestrebungen, Vitamine künstlich aufzubauen, dürften erst in ferner Zukunft Erfolg haben. Ist doch noch keines rein isoliert, geschweige in seiner Konstitution erkannt. Hingewiesen sei jedoch auf die wichtige Beobachtung von WINDAUS und seinen Mitarbeitern (*Chem.-Ztg.* **1927**, 113), daß Ergosterin durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht ein antirachitisches Provitamin liefert. Substanzen, deren sich die unspezifische sog. Reiztherapie bedient, sind meist nicht durch Synthese gewonnen und fallen daher aus dem Rahmen dieser Betrachtung.

Überblickt man die Entstehung der synthetischen Arzneimittel, so stellt man fest, daß nur einige wenige einem Zufall ihre Verwendung verdanken (Antifebrin). Zahlreiche Verbindungen werden aus irgend welchen rein chemischen Gründen hergestellt und dann auf physiologische Wirksamkeit geprüft, wobei sich häufig die therapeutische Verwertungsmöglichkeit ergibt. In der Natur vorkommende Arzneistoffe, meist pflanzlicher, aber auch tierischer Herkunft, werden, nachdem die Aufklärung ihrer Konstitution erfolgt ist, synthetisch hergestellt (Adrenalin). Es beginnt die systematische Herstellung von Heilmitteln, die nicht in der Natur vorkommen, um ihrer selbst willen, nachdem man eine Fülle von Erfahrungen gesammelt hat, die es gestatten, einen therapeutischen Effekt vorauszusehen. Diese Bestrebungen gipfeln in der Jetztzeit schließlich darin, ganze chemische Gruppen eingehend zu durchforschen, alle nur irgendwie aussichtsreichen Derivate herzustellen, ihren Heilwert und ihre Nebenwirkungen kennenzulernen und schließlich das Beste auf den Markt zu bringen. Derartige Forschungen sind naturgemäß nur mit den Mitteln und dem Beamtenstab auszuführen, über die allein die Großtechnik verfügt.

Wesentlich gefördert, zum Teil erst ermöglicht werden derartige Untersuchungen durch die Einsicht, die man über den Kausalzusammenhang von Konstitution und physiologischer Wirkung gewonnen hat. Daß ein solcher besteht, kann keinem Zweifel unterliegen. Dem widerspricht es auch nicht, daß es Angehörige grundverschiedener Körperklassen gibt, die eine annähernd gleiche Wirkung im Organismus hervorrufen (Phenacetin und Antipyrin; Chloral, Sulfonal, Veronal). Ähnliches beobachtet man auch auf verwandten Gebieten (Geschmacksstoffe, Riechstoffe). Aber in vielen Fällen konnte festgestellt werden, daß bei gleichbleibender chemischer Grundsubstanz die Änderung bestimmter Molekülbestandteile eine entsprechende Modifikation der Wirkung herbeiführte, so bei den Schlafmitteln der Sulfonal- und Veronalgruppe, bei den Arsenverbindungen u. a. m. Die Carboxyl- und Sulfogruppe vernichtet, in irgend eine Stelle des Phenacetinmoleküls eingeführt, sei es in den Kern, in die Äthyl- oder *NH*-Gruppe, die fieberherabsetzende Kraft. Es ist aber nicht zu verkennen, daß alles, was wir bis heute über den Zusammenhang von Konstitution und Wirkung kennen, wenig genug ist.

Man beobachtet ferner, daß das Ziel der Synthese in zahllosen Fällen darin bestand, wertvolle Arzneimittel umzuformen, gleichgültig, ob sie künstlich gewonnen oder von der Natur geliefert waren. Man macht bestimmte reaktionsfähige Gruppen des Moleküls zum Angriffspunkt; Hydroxylgruppen werden alkyliert oder acyliert, Carboxylgruppen verestert, Doppelbindungen durch Hydrierung aufgehoben, starkbasische Gruppen oder Halogene eingeführt. Zweck dieser Operationen war eine Veredlung der Arzneistoffe. Man beseitigt z. B. den bitteren Geschmack der Chinaalkaloide, indem man sie in unlösliche, im Organismus aber leicht spaltbare Derivate überführt. Aus dem Chinin gewinnt man seinen Kohlensäureester (Aristochin), den Äthylkohlensäureester (Euchinin), den Glykolsäurester (Insipin), aus dem Santalol ähnliche Derivate (Santyl, Blenal). Die Ätzwirkung des gegen Tuberkulose innerlich verwendeten Guajacols beseitigt man durch Veresterung (Duotal, Benzosol). Die Salicylsäure wird mannigfachsten Umformungen unterworfen, um ihre üble Ein-

wirkung auf den Magen, den unangenehmen Geschmack ihres Natriumsalzes zu entfernen (Salol, Benzosalin). Die Isovaleriansäure wird verestert, in das Diäthylamid u. s. w. übergeführt, um ihre Resorptionsfähigkeit zu erhöhen. Aus dem Morphin gewinnt man durch Methylierung das wertvolle Kodein. Bei diesen Operationen blieb es nicht aus, daß öfters unerwartete Änderungen der klinischen Wirkung beobachtet wurden (Acetylsalicylsäure, Diacetylmorphin = Heroin).

In anderen Fällen war man bemüht, Ersatzpräparate für Arzneimittel, die unerwünschte Eigenschaften hatten, aufzubauen. Man denke an die Flut von Jodpräparaten, die von dem intensiven Geruch des Jodoforms frei waren, an die zahllosen Silberpräparate, häufig Kombination mit Eiweiß oder Abbauprodukten desselben, die sich durch geringe Ätz- und große Tiefenwirkungen auszeichnen sollten, ohne das Eiweiß der Serumflüssigkeit zu koagulieren, ferner an Brom- und Eisenpräparate.

Eine dritte Art der Betätigung der Synthetiker zeigt sich in der Kombination zweier gleich oder ähnlich wirkender Arzneistoffe. Dormiol ist z. B. Chloralhydrat-Amylenhydrat, also eine Vereinigung zweier Schlafmittel. Narkophin enthält je 1 *Mol.* Morphin und Narkotin, an die 2basische Mekonsäure gebunden. Neue Wirkungen erzielt man durch Kombination zweier ungleich wirkender Arzneimittel. So kombiniert man das Analgeticum Pyramidon mit dem Schlafmittel Veronal zu einer Molekül-Verbindung, Veramon, um die Wirkung des ersteren zu verstärken, die des letzteren abzuschwächen. Ähnlich sind Compral, Allional u. a. m. STARKENSTEIN hat zuerst dieses Verfahren empfohlen und theoretisch wie praktisch begründet.

Spezieller Teil.

Die Einteilung der Arzneimittel macht erhebliche Schwierigkeiten, wenn man logisch verfahren, d. h. ein Einteilungsprinzip durchführen will. Es ist leicht ersichtlich, daß man entweder von chemischen Gesichtspunkten aus die Stoffe ordnen kann – dann werden häufig Verbindungen von ganz verschiedenem, therapeutischem Effekt in einer Gruppe vereinigt werden müssen, und die Einteilung wird sehr kompliziert werden, weil sie das ganze System organischer Verbindungen umfassen müßte. Oder man gruppiert die Arzneistoffe nach ihrer wichtigsten oder augenfälligsten therapeutischen Wirkung und muß dann den Nachteil in Kauf nehmen, daß der chemische Zusammenhang zerrissen wird und daß viele Arzneistoffe an mehreren Stellen erwähnt werden müssen, weil sie mehrfache Wirkungen auslösen. An sich sind beide Einteilungsprinzipien gleichberechtigt. Wir haben uns für das zweite entschieden, weil letzten Endes die therapeutische Wirkung der Endzweck der Synthese sein muß.

Adstringentia. Hierher gehören einige Wismutsalze, wie basisches Wismutsalicylat, ferner das wegen seiner adstringierenden Wirkung auf den Darm von alters her viel benutzte Tannin. Aus ihm erhält man durch Veresterung mit Essigsäure das Tannigen und durch Kuppelung mit Eiweiß das Tannalbin, von denen das letztere ganz, das andere fast geschmacklos ist, beide aber erst im Darm spaltbar sind. Neben ihnen entstanden noch andere, aber nicht so zweckdienliche Derivate.

Anaesthetica. Das erste therapeutisch wertvolle Alkaloid, welches auf synthetischem Wege erhalten werden konnte, war das von WILLSTÄTTER 1898 in seiner Konstitution erkannte Anaestheticum Cocain (s. d.). Es ist ein Abkömmling des sich vom Tropan ableitenden Ekgonins:

$$\begin{array}{l} CH_2-CH-\!\!-CH_2 \\ |\quad\quad |\quad\quad\quad | \\ |\quad N\cdot CH_3\ \ CH_2 \\ |\quad\quad |\quad\quad\quad | \\ CH_2-CH-\!\!-CH_2 \end{array}$$

Tropan.

$$\begin{array}{l} CH_2-CH-\!\!-CH\cdot CO_2H \\ |\quad\quad |\quad\quad\quad | \\ |\quad N\cdot CH_3\ \ CH\cdot OH \\ |\quad\quad |\quad\quad\quad | \\ CH_2-CH-\!\!-CH_2 \end{array}$$

Ekgonin.

$$\begin{array}{l} CH_2-CH-\!\!-CH\cdot CO_2\cdot CH_3 \\ |\quad\quad |\quad\quad\quad | \\ |\quad N\cdot CH_3\ \ CH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ |\quad\quad |\quad\quad\quad | \\ CH_2-CH-\!\!-CH_2 \end{array}$$

Cocain.

Dem Cocain nahe verwandt ist das d-Pseudococain, von WILLSTÄTTER dargestellt, von GOTTLIEB geprüft, von *Merck* 1924 als Psicain eingeführt. Es wirkt stärker als Cocain und ist weniger giftig. Vor allem aber soll es nicht die zum Mißbrauch des Cocains als Genußmittel führenden euphorischen Wirkungen besitzen. Die Akten über das Mittel, das viele begeisterte Anhänger gefunden, andererseits aber, besonders von amerikanischer Seite, auch ausgesprochene Ablehnung erfahren hat, sind noch nicht geschlossen.

Der anfänglich sehr hohe Preis des Cocains, der 1885 noch 13 000 M. pro 1 *kg* betrug, sich bis 1886 schon auf 2800 M. ermäßigte, 1906 auf 450 M. sank und heute noch etwa 300 M. beträgt, regte, zusammen mit dem Wunsch nach einem weniger giftigen Präparat gleicher Eigenschaften, besonders zur Schaffung von Ersatzmitteln an. 1896 traten in den Eucainen (s. d.) von *Schering* die ersten synthetischen Ersatzpräparate auf:

$$\begin{array}{lll} & CH_3 & \\ CH_3\cdot & C - CH_2 & \\ & | \qquad | & \diagup CO_2\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot & N \qquad C & \\ & | \qquad | & \diagdown O\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ CH_3\cdot & C - CH_2 & \\ & CH_3 & \end{array}$$

Eucain-α.

$$\begin{array}{lll} & CH_3 & \\ CH_3\cdot & C - CH_2 & \\ & | \qquad | & \diagup O\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ & NH \quad C & \\ & | \qquad | & \diagdown H \\ CH_3\cdot & CH - CH_2 & \end{array}$$

Eucain-β.

Aus den vorstehenden Formeln ist die nahe Verwandtschaft dieser ersten Ersatzprodukte mit dem Cocain ersichtlich. Eucain-α wurde von MERLING, Eucain-β von VINCI gewonnen. Bei der Verwendung des Eucains stellen sich gewisse unangenehme Nebenerscheinungen in Form lokaler Reizung, Schmerzen und Nachblutungen heraus, so daß dieses Mittel heute kaum mehr benutzt wird. Auch das Eucain-β, das durch geringere Giftigkeit und Abschwächung der Nebenwirkungen gewisse Vorteile besitzt, hat heute nur mehr ein sehr beschränktes Anwendungsgebiet.

Zu praktisch brauchbareren Ersatzpräparaten gelangte man erst, als durch die Untersuchungen von E. FOURNEAU 1904 bekannt wurde, daß nicht nur die Ester des Ekgonins (Cocain) oder einfacherer stickstoffhaltiger Ringsysteme (Eucaine), sondern auch die Ester aliphatischer tertiärer Aminoalkohole anästhesierende Eigenschaften aufweisen. Das erste von FOURNEAU dargestellte Mittel dieser Körperklasse ist das Stovain, $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2\cdot HCl$ (s. d.). Das Mittel wird wegen seiner geringen Giftigkeit und der Stärke seiner anästhesierenden Wirksamkeit noch heute viel benutzt, ja es diente dem Schöpfer der Lumbalanästhesie, BIER, eine Zeitlang ausschließlich, wie dies jetzt noch in Frankreich der Fall ist. Jedoch war es in der Augenheilkunde wegen Mydriasis und Akkommodationsstörungen unverwendbar. Ferner wirkte es wegen seiner sauren Reaktion leicht reizend.

Ein vollständiges Analogon des Stovains ist das Alypin von *Bayer*, $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C(C_2H_5)[CH_2\cdot N(CH_3)_2]_2\cdot HCl$ (s. d.). Es hat mit dem Stovain die Vorzüge ziemlich gemein, besitzt außerdem die günstigen Eigenschaften neutraler Reaktion und übt keine nachteilige Nebenwirkung auf das Auge aus. Indessen fanden BRAUN u. a. manchmal ausgesprochene Reizwirkung und Gewebeschädigung am Applikationsort. Das vollkommenste der vorhandenen löslichen Lokalanaesthetica, Novocain (*M. L. B.*), $H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2\cdot HCl$, fanden EINHORN und BIELEFELDER [1905]. Dieses durch Einwirkung von Diäthylamin auf p-Aminobenzoesäure-chloräthylester erhältliche Lokalanaestheticum wurde von BRAUN eingeführt und hat seitdem fast ausnahmslos nur Anhänger bei seinem Gebrauche gefunden. Ungiftigkeit, Reizlosigkeit und Haltbarkeit bei genügend großer Löslichkeit zeichnen dieses Mittel aus und bewirken, daß es heute das am meisten an-

gewendete Cocainersatzmittel ist. Bezüglich Leitungsanästhesie ist es dem Cocain fast gleichwertig, in der Wirkung auf die Nervenendigungen in der Schleimhautanästhesie jedoch unterlegen, so daß es hier stellenweise Cocain nicht voll zu ersetzen vermag.

Das 1924 von *Bayer* eingeführte Tutocain

$$H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2 \cdot HCl$$

ist hinsichtlich Nervenendwirkung dem Novocain überlegen und soll so die Vorzüge von Cocain und Novocain vereinigen. Es ist in Lösung sterilisierbar, außerdem billiger als Novocain. Neuerdings bringt *Sandoz* im Diäthylaminoleucinolester der p-Aminobenzoesäure ein Anaestheticum auf den Markt, welches nach ROTHLIN besonders hinsichtlich Oberflächenanästhesie dem Novocain erheblich überlegen ist.

Wie schon erwähnt, werden diese Anaesthetica häufig mit Adrenalin kombiniert. Durch Erzeugung lokaler Blutleere wird die Resorption verhindert bzw. verlangsamt und dadurch sowohl die Gefahr von Vergiftungen eingeschränkt als auch die Anästhesie verstärkt und verlängert. Schließlich bewirkt der Adrenalinzusatz eine ausgezeichnete Blutstillung durch die Gefäßkontraktion bei Operationen.

Völlig in ihrer Konstitution von den behandelten Mitteln abweichend sind Holocain und Acoin (s. d.). Ersteres, Bis-(*p*-äthoxy-phenyl)-acetamidin-chlorhydrat, $CH_3 \cdot C(:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5 \cdot HCl$ (*M. L. B.*, 1897), findet noch in der Augenheilkunde Liebhaber, letzteres (*Heyden*), das salzsaure Salz eines Guanidinderivates darstellend, $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N : C(NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2 \cdot HCl$, hat sich wegen seiner Ätzwirkung niemals recht eingebürgert.

Auch das Chinin besitzt in *konz.* Lösungen stark anästhesierende Eigenschaften, welche noch mehr in den von MORGENROTH untersuchten Derivaten des Hydrocupreins zum Ausdruck kommt. Am stärksten wurde sie beim Amylhydrocuprein gefunden, welch letzteres hauptsächlich in Amerika als besonders lang dauernde Anästhesie bewirkendes Mittel in ziemlich umfangreicher Verwendung steht.

1897 wurde durch die Untersuchungen von A. EINHORN und HEINZ eine neue Gruppe lokalanästhesierender Verbindungen bekannt. Sie fanden die schmerzstillenden Eigenschaften der Ester der Amino-oxy-benzoesäure. Das erste dieser Mittel war das Orthoform, der p-Amino-m-oxy-benzoesäuremethylester, nach welchem diese Substanzen als Lokalanaesthetica der Orthoformreihe bezeichnet sind. Das Orthoform wurde bald durch das Orthoform-Neu, den m-Amino-p-oxy-benzoesäuremethylester (EINHORN, *D. R. P.* 97334–97335), ersetzt. Diese von *M. L. B.* zunächst eingeführten Präparate hatten noch gewisse unangenehme Nebenwirkungen in Form von Exanthemen u. s. w. Auf der Suche nach vollkommeneren Präparaten gelangte man bald darauf zum Äthylester der p-Aminobenzoesäure, dem Anästhesin (RITSERT), das mangels der reizenden *OH*-Gruppe diese Nachteile nicht mehr besaß. Etwas stärker wirkte der 1909 von LÜDERS dargestellte p-Aminobenzoesäurepropylester, das Propäsin. Der entsprechende Ester des Isobutylalkohols wurde unter dem Namen Cycloform eingeführt. Als Dipropäsin wurde ein 2 *Mol.* Propäsin enthaltendes Harnstoffderivat des Propäsins bezeichnet.

Alle Körper dieser Gruppe sind weitgehend wasserunlöslich und werden daher nur sehr langsam resorbiert; sie entfalten ihre Wirkungen nur am bloßliegenden Nervenende, also auf Wunden und Schleimhäuten. Sie dienen als schmerzstillende Wundstreupulver, außerdem zur Bekämpfung von Magenschmerzen u. s. w. Das meist angewendete Mittel ist das Anästhesin.

Anodyna, schmerzstillende Mittel, gehören vorzugsweise den Opiumalkaloiden an. Ihr wichtigster Vertreter ist das Morphin, dessen Konstitution, obwohl es das erste überhaupt dargestellte Alkaloid ist (SERTÜRNER), noch immer nicht restlos bekannt ist. Nach der wahrscheinlichsten KNORRschen Konstitutionsformel ist es ein Derivat eines hydrierten Phenanthrens, welches eine alkoholische und phenolische *OH*-Gruppe sowie ein Sauerstoffatom in Brückenbindung und den

Stickstoff in einem besonderen angegliederten Ringsystem enthält. Durch Verätherung bzw. Veresterung der *OH*-Gruppen war es möglich, Änderungen im Wirkungscharakter vorzunehmen, welche teilweise zu wertvollen Arzneimitteln geführt haben. Es entstanden so die Kodeine (Morphinäther). Das Kodein selbst, der Methyläther des Morphins, welches nur zu wenigen Zehntelprozenten im Opium vorkommt, wurde zum ersten Male von der Firma *Knoll* im *D. R. P.* 39887 durch Einwirkung von methylschwefelsaurem Kalium auf Morphin im großen dargestellt und in die Technik eingeführt. Allmählich wurden dann alle Alkylierungsverfahren zur Umwandlung von Morphin in Kodein unter Patentschutz gestellt. Obgleich im Tierversuch giftiger als Morphin, zeigte sich das Kodein beim Menschen viel weniger toxisch als seine Stammsubstanz. Es hat seine Hauptindikation als Sedativum bei Husten, Bronchitis und verwandten Krankheiten gefunden. Der entsprechende Äthyläther, das Dionin, welches den gleichen Indikationen dient, wird auch in der Augenheilkunde als schmerzstillendes Mittel verwendet.

Von den giftigeren Estern des Morphins hat nur das 1898 von *Bayer* unter der Handelsmarke Heroin eingeführte Diacetylmorphin eine gewisse Bedeutung als Arzneimittel erlangt.

Schließlich gab das Vorhandensein einer Doppelbindung im Morphin den Anlaß zur Darstellung hydrierter Präparate. Es entstand so das Parakodein (*Knoll*). Ein hydriertes Heroin ist ebenfalls von *Knoll* unter der Bezeichnung Paralaudin im Handel.

Aus dem wertlosen Krampfgift Thebain entsteht nach *D. R. P.* 296196 (FREUND und SPEYER) das als schmerzlinderndes Mittel gut brauchbare Eucodal, chemisch ein Dihydroxycodeinon, ein typisches Beispiel von Alkaloidveredelung. In neuester Zeit wurde von *Knoll* das von GOTTLIEB pharmakologisch untersuchte Dihydrocodeinon als Dicodid sowie das entsprechende Derivat des Morphins als Dilaudid in den Handel gebracht. Beide Präparate haben großes Interesse erweckt und viele begeisterte Anhänger gefunden.

Eine weitere Arbeitsrichtung besteht in der Kombination zweier oder mehrerer Opiumalkaloide. Ein solches erwähnenswertes Präparat ist das Narkophin von *Boehringer*, das je 1 *Mol.* Morphin und Narkotin an die 2basische Mekonsäure gebunden enthält.

Antiarthritica. Die meisten Bestrebungen der synthetischen Tätigkeit waren bei der Gicht darauf gerichtet, die Ablagerungen der Harnsäure aus dem Organismus zu entfernen. Die Beobachtung der Löslichkeit der Harnsäure in den organischen Basen Piperazin, Diäthylendiamin, Lysidin oder Äthylenäthenyldiamin im Laboratoriumsversuch führte zur Einführung dieser Basen in die Therapie. Ihnen schloß sich dann die Chinasäure als Sidonal und in ihrem Anhydride als Neusidonal an. Im Organismus änderten sich aber ganz bedeutend die Versuchsbedingungen, und die Mittel hatten in ihren pharmazeutischen Dosen infolgedessen nur mehr oder weniger vermeintliche Erfolge aufzuweisen. Im Atophan, der schon längere Zeit bekannten 2-Phenyl-4-chinolincarbonsäure, fanden NIKOLAIER und DOHRN eine die Harnsäureausscheidung befördernde Substanz, welche ihrem Zweck unter allen synthetischen Gichtmitteln bis jetzt am besten entsprochen hat. Es wirkt außerdem prompt schmerzlindernd. Zahlreiche Versuche wurden unternommen behufs Darstellung ähnlich konstituierter Verbindungen, indem bei der Synthese des Atophans aus Brenztraubensäure, Benzaldehyd und Anilin Variation der Aldehyde oder substituierten Aniline stattfand. Ferner wurden Chinolindicarbonsäuren und ihre Ester für diesen Zweck dargestellt, durch welche teilweise wohl eine Geschmacksverbesserung, aber kein in der Wirkung vollkommeneres Präparat erzielt wurde.

Antidiabetica. Die Synthese hat hier wenig geschaffen. An die künstliche Darstellung des Insulins kann noch nicht gedacht werden. Von der Firma *Schering*-KAHLBAUM wird ein Mittel zur Behandlung von Diabetes in den Handel gebracht,

das synthetisch gewonnen ist (Synthalin). Es ist ein Dekamethylendiguanidin. Bei schwersten Fällen ist Synthalin nicht verwendbar. Bei manchen Patienten treten Nebenwirkungen auf.

Antigonorrhoica. Zur Bekämpfung der Gonorrhöe dienen organische Silberverbindungen, namentlich die unter „Antiseptica" behandelten Präparate Protargol und Albargin und viele andere. Weite Verbreitung haben auch manche Balsamica, speziell das Sandelholzöl. Das bekannte Gonosan besteht aus 50% Sandelholzöl und 20% Kawa-Kawa-Harzen. Sandelholzöl hat einen unangenehmen Geschmack. Dieser ist in einer Anzahl künstlich gewonnener Derivate zu einem kaum merklichen herabgemindert. Solche Verbindungen werden durch Alkylierung oder Veresterung des Santalols erhalten. Denn Santalol enthält eine Hydroxylgruppe. Santyl (*Knoll*), von VIETH synthetisiert, ist der Salicylsäureester des Santalols, Blenal (*Heyden*) der Kohlensäureester, Allosan (*Zimmer*) der Carbaminsäureester, Tyresol (*Bayer*) der Methyläther.

Antipyretica. Zu den Pyrazolonderivaten gehört das KNORRsche Antipyrin, das 1-Phenyl-2,3-dimethyl-pyrazolon-(5), das erste, wirklich brauchbare synthetische Fiebermittel. Über seine Darstellung und Eigenschaften vgl. den Artikel Antipyrin. Außer gegen Fieber wurde es in den verschiedensten anderen Indikationen benutzt. Fiebertemperatur wird prompt zu einer normalen gebracht, die Wirkungsdauer beträgt $8-10^h$. Der Organismus scheidet das Antipyrin in Form einer gepaarten Glykuronsäure aus. Schon 1^h nach der Einnahme ist es im Harn nachweisbar. Von seinen Salzen gewann nur das Salicylat, das Salipyrin, Bedeutung. Viel gebraucht wird auch Migränin, eine Mischung von Antipyrin, Citronensäure und Coffein. Salipyrin leistet auch bei Rheumatismus gute Dienste, Migränin (OVERLACH, 1893) bewährt sich bei schwersten Fällen der Migräne und Neuralgie.

Pyramidon, 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-pyrazolon-(5) (s. d.) (STOLZ, 1893), ist ein verbessertes Antipyrin. Die Wirkung dieses Präparates ist prinzipiell die gleiche wie die des Antipyrins, jedoch mit den Vorzügen, daß sie langsamer beginnt, dafür aber auch länger anhält und 3—4mal so stark ist. Außerdem übt es keinen schädigenden Einfluß wie das Antipyrin bei herzkranken Personen aus. Bei ständiger Zunahme seines Konsums hat es heute das Antipyrin weitgehend verdrängt. Das Melubrin (s. d.), das Natriumsalz der 1-Phenyl-2,3-dimethyl-pyrazolon-(5)-aminomethansulfonsäure-(4), welches durch Einwirkung von Formaldehydsulfitlösung auf das betreffende Pyrazolonderivat hergestellt wird, bewährt sich als antifebriles und antineuralgisches Mittel und wirkt auch bei Ischias günstig. In neuester Zeit (1922) wird von *M. L. B.* als Novalgin ein Melubrin in den Handel gebracht, in dem der freie Wasserstoff der Aminogruppe durch Methyl ersetzt ist.

Nächst den Pyrazolonderivaten sind die Abkömmlinge des Acetanilids für die weiteren Fortschritte der synthetischen Arzneimittelindustrie von Bedeutung geworden. Nachdem durch die Untersuchungen von SCHMIEDEBERG bekanntgeworden war, daß Anilin im Organismus durch Oxydation zum p-Aminophenol eine Entgiftung erfährt, wurde diese Beobachtung zur Synthese verschiedener p-Aminophenolderivate benutzt, von denen das von HINSBERG dargestellte und von KAST in seinem antifebrilen Verhalten erkannte Phenacetin (s. d.) das wichtigste geworden ist.

In Dosen von 0,5 *g* ist Phenacetin ein gutes Antipyreticum, in solchen von 1 *g* ein vortreffliches schmerzstillendes Mittel, das vor dem Antipyrin den Vorzug besitzt, weniger das Herz zu alterieren und auch die beim Gebrauch des Antifebrins leicht auftretende Veränderung des Blutes (Methämoglobinämie) erst in Gaben von mehreren Grammen erzeugt.

Es trat nun noch eine ganze Reihe von p-Phenetidinderivaten auf, in welche als Ersatz für die Acetylgruppe eine andere Säure oder Gruppe eingetreten war. Meist standen diese Präparate dem Phenacetin nach oder aber waren bei gleichen

Eigenschaften teurer. Von diesen hat sich nur das Lactyl-p-phenetidin oder Lactophenin (s. d.) eingebürgert. Es wirkt prompt als Fiebermittel.

Heute werden die hier genannten Präparate nur wenig wegen ihrer fieberwidrigen Eigenschaften angewendet, wohl aber umso ausgedehnter wegen ihrer hervorragenden analgetischen Wirkungsqualitäten, in erster Linie das Pyramidon. Eine Verbesserung in dieser Richtung bedeutete die von STARKENSTEIN empfohlene Kombination eines Analgeticums mit bestimmten Schlafmitteln, wobei durch gegenseitige Verstärkung der analgetischen Eigenschaften und Abschwächung der hypnotischen bzw. erregenden Nebenwirkungen der Mischungskomponenten bei gleichzeitig verminderter Gesamtgiftigkeit stärkere analgetische Effekte erzielt werden konnten. Das nach diesen Prinzipien von *Schering* in den Handel gebrachte Veramon (1 *Mol.* einer Molekularverbindung von Veronal und Pyramidon, gemischt mit 1 *Mol.* Pyramidon) hat die theoretischen Folgerungen STARKENSTEINS voll bestätigt. Nach ähnlichen Prinzipien sind andere Präparate aufgebaut (Compral, Allional u. s. w.).

Antirheumatica. Die von KOLBE 1860 (*A.* **113**, 115; **115**, 201) aus Phenolalkali und Kohlendioxyd gewonnene Salicylsäure wurde von dem Erfinder selbst schon als Antisepticum empfohlen. *Heyden* stellte sie zuerst nach *D. R. P.* 426 und 29939 (SCHMIDT) im großen dar. Als Heilmittel gelangte sie aber erst zu größter Bedeutung, nachdem STRICKER beobachtet hatte, daß sie bei akutem Gelenkrheumatismus spezifisch wirkt. Meist wurde sie in der Form des Natriumsalzes verordnet. Da dieses Salz, abgesehen von seinem widerlich süßen, auf die Dauer außerordentlich unangenehmem Geschmack, auch den Magen belästigt und eine Reihe von unerwünschten Nebenwirkungen auslöst, wurden bald zahlreiche Derivate hergestellt, die von diesen Unvollkommenheiten mehr oder weniger frei sein sollten. Der Phenylester (Salol) war wohl das erste Präparat dieser Art. Es folgten Salophen, d. i. Salicylsäure-p-acetylamino-phenylester, Benzosalin, d. i. Benzoylsalicylsäure-methylester, Vesipyrin, d. i. Acetylsalicylsäure-phenylester, und Diplosal, d. i. Salicylosalicylsäure. Alle diese und Dutzende ähnlicher Salicylsäurederivate überragt an Wichtigkeit weitaus die Acetylsalicylsäure, das sog. Aspirin, von WITHAUER 1899 eingeführt. Es ist der beste Ersatz des Natriumsalicylats. Es wird auch gegen Neuralgien, Influenza, Kopfschmerzen aller Art angewendet.

Antiseptica und Desinfektionsmittel. Aus der Fülle organischer Verbindungen, welche antiseptisch und desinfizierend wirken, können hier nur die allerwichtigsten herausgegriffen werden, wobei wir noch darauf hinweisen, daß die Verbindungen, welche eine spezielle Verwendung, z. B. gegen Gonorrhöe oder Syphilis, gefunden haben, an anderer Stelle behandelt werden. Die einfachste hierhergehörige Substanz ist der Formaldehyd (s. d.), der in sozusagen fester Form, an Eiweiß, Stärke u. s. w. gebunden, im Glutol, Amyloform, Tannoform, Eugoform und vielen anderen Kombinationen als Wundstreupulver gebraucht wird.

Formamint ist eine Verbindung des Formaldehyds mit Milchzucker, als Antisepticum bei Mund- und Rachenerkrankungen benutzt. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Formaldehyd entsteht das Hexamethylentetramin, von NIKOLAIER als Harnantisepticum unter dem Namen Urotropin eingeführt, das in größtem Umfang Verbreitung gefunden hat. Von ihm sind zahlreiche Derivate, meist Salze mit therapeutisch verwendbaren Säuren, im Handel, so das Helmitol (anhydromethylencitronensaures Hexamethylentetramin), Amphotropin, d. i. das camphersaure Salz, Borovertin, d. i. borsaures Salz, u. s. w.

Eine überaus rege Arbeitstätigkeit entfaltete die chemisch-pharmazeutische Industrie bei der Schaffung neuer Wundantiseptica und Streupulver, nachdem sich das Jodoform ausgezeichnet bewährt hatte. Dieses erste vorzügliche Trockenantisepticum und Wundstreupulver hatte neben seinem unangenehmen Geruch bei empfindlichen Personen lästige Reizwirkungen, welche einwandfreiere Präparate

wünschenswert erscheinen ließen. Hierher gehören jodhaltige aromatische Verbindungen, wie Aristol (Dijodthymol), Europhen (Isobutyl-o-kresoljodid), Jodol (Tetrajodpyrrol), Sozojodol (dijodphenolsulfosaure Salze), Isoform (p-Jodanisol), Vioform (Jodchloroxychinolin), Yatren (Jodoxychinolinsulfosäure). Gleichen Zwecken dienen auch Wismutpräparate, wie das Dermatol (basisch gallussaures Wismut), Xeroform (Tribromphenolwismut), Noviform (Tribrombrenzcatechinwismut), oder andere, welche, wie das Airol (Wismut-oxyjodidgallat), Jod und Wismut gleichzeitig enthielten. Fast unübersehbar ist die Zahl der hierhergehörigen Jodoformersatzmittel, die nur noch vereinzelt benutzt werden.

Das salpetersaure Silber wird wegen seiner stark antiseptischen Eigenschaft als lokal wirkendes Mittel an erster Stelle von allen Metallsalzen in der Therapie benutzt. Dieses anorganische Salz fällt aber die Eiweißkörper und wird selbst von den Chloriden als unlösliches Chlorid niedergeschlagen, was zur Folge hat, daß man es nur für Oberflächenwirkungen in der Medizin verwenden kann. Von dieser Einschränkung in der Anwendung des Silbers sind neue Silberpräparate frei. Die Methode der Darstellung der Metalle im kolloidalen Zustande schuf zunächst beim Silber das bis jetzt beste Präparat seiner Art in dem Collargol mit etwa 87% Silbergehalt, erhalten durch Reduktion der Silberlösung mittels alkalischer Eiweißlösung oder mittels Ferrosulfats und nachherige Dialyse. Das Silber erlangte in dieser Form eine außerordentlich große, bisher nicht gekannte Ausbreitung der Anwendung, teilweise bei septischen inneren Erkrankungen als intravenöse Einspritzung, teilweise aber auch äußerlich als Salbe in der Chirurgie, Dermatologie und auch anderen Gebieten der Medizin. Unter den eigentlichen Ersatzpräparaten des Silbernitrats entsprachen seine Verbindungen mit Eiweiß oder eiweißartigen Substanzen am meisten dem praktischen Zweck. Hierher gehören das Argonin von LIEBRECHT der *I. G.* mit 4,2% Silber und Albargin mit 15% Silber. Diese Präparate bürgerten sich trotz relativ geringen Silbergehalts wegen ihrer großen Reizlosigkeit bis jetzt am meisten ein.

Auch das beste Antisepticum unter den Quecksilberverbindungen, das Sublimat, hat Mängel, die einen Ersatz in vielen Fällen wünschenswert erscheinen ließen. Es fällt Eiweiß und kann nicht zur Sterilisierung metallener Instrumente benutzt werden. Von den zahlreichen Mitteln, die in schneller Folge empfohlen und vergessen wurden, soll nicht geredet werden. Von organischen Quecksilberpräparaten werden jetzt noch verwendet das Quecksilbersuccinimid, das Sublamin, d. i. Quecksilbersulfat-Äthylendiamin, welches weniger giftig ist und mehr in die Tiefe dringt als Sublimat und auch kein Eiweiß fällt, und schließlich das Afridol, d. i. oxy-quecksilber-o-toluylsaures Natrium, von SCHOELLER und SCHRAUTH. Seife mit 4% Afridol dient als Ersatz der Sublimatseife bei Hautkrankheiten und zur Händedesinfektion, ferner prophylaktisch gegen Furunculose. Andere Quecksilberpräparate werden vorzugsweise gegen Syphilis verwendet und deshalb unter „Antisyphilitica“ behandelt.

Als Ersatz der zur Wund- und Händedesinfektion angewendeten DAKINschen Lösung wurde während des Krieges von DAKIN selbst das Chloramin-T empfohlen und erprobt. Es stellt das Natriumsalz des p-Toluolsulfochloramins dar und wurde 1924 von HEYDEN unter dem geschützten Namen Chloramin, von der SACCHARIN-FABRIK A. G. VORM. FAHLBERG LIST & CO., Magdeburg, als Mianin, von der PYRGOS-GESELLSCHAFT, Radebeul, als Aktivin in den Handel gebracht. Im alkalischen Wundsekret spaltet es Sauerstoff ab. Das Präparat hat sich als billiges, reizloses, sicheres und auch sauberes Antisepticum eingebürgert. Ihm nahe verwandt ist das Pantosept, p-Sulfodichloraminbenzoesäure, das doppelt so stark desinfizierend wirksam sein soll.

Salicylsäure verwendet man in der Dermatologie als antiseptisches und stark keratolytisches, in starker Verdünnung aber keratoplastisch wirkendes Mittel.

Stark antiseptische Eigenschaften hat ferner das Chinosol, d. i. o-oxychinolinsulfosaures Kalium. Es ist ein weitverbreitetes Desinfektionsmittel geworden, dessen Unschädlichkeit freilich neuerdings von HEUBNER ernstlich angezweifelt wird.

Eine Reihe chemotherapeutisch wirksamer Präparate wurde durch die Untersuchungen von MORGENROTH erschlossen. Er und seine Schüler untersuchten Derivate des Hydrocupreins, welches durch Aufhebung der Doppelbindung in der Vinylseitenkette des Chinins entsteht, also auch als Hydrochinin aufgefaßt werden kann. Durch Ersatz der Methylgruppe in der Methoxygruppe des Cupreins durch Äthyl, Propyl u. s. w. gelangt man zu bactericid wirkenden Körpern, welche ihre Fähigkeit auch bei Gegenwart von Gewebesäften und im Tierkörper auszuüben imstande sind. Bei der von MORGENROTH durchgeführten Prüfung gegenüber den wichtigsten pathogenen Keimen ergab sich das Optimum der Wirksamkeit gegen Pneumokokken beim Äthylhydrocuprein (Optochin), während die Isooctylverbindung (Vucin) die stärkste Wirksamkeit gegen Streptokokken, Meningokokken und Gasbrandbacillen aufweist. Der Gipfelpunkt der Giftigkeit für Staphylokokken liegt bei der Heptylverbindung, für Vibrionen und Diphtheriebacillen bei der Isoamylverbindung (Eucupin).

Das Optochin, welches imstande ist, die Pneumokokkeninfektion der Maus zu verhindern, wird auch beim Menschen zu Beginn der Pneumonie mit Erfolg angewendet, während das Eucupin zur äußerlichen Desinfektion auf Schleimhäuten bei Diphtherie, Angina u. s. w. erfolgreiche Anwendung findet. Außerdem wird es auch wie das Vucin zu lokaler Gewebsantisepsis herangezogen.

Die Verwandtschaft des Acridins mit dem Chinolin veranlaßte MORGENROTH, seine beim Studium der Cupreine gemachten Erfahrungen auch auf Acridinderivate auszudehnen, dies umsomehr, als die schon von EHRLICH festgestellte antiseptische Wirksamkeit des Acridins im Trypaflavin und Septacrol eine Verwendung gefunden hatte. Das Trypaflavin (*Cassella*) stellt ein 3,6-Diaminomethylacridiniumchlorid dar und wurde mit nicht sehr großem Erfolg gegen Trypanosomen empfohlen. Jetzt dient es noch als stark bactericides Antisepticum in der Wundbehandlung, Augenheilkunde, Chirurgie, Gynäkologie u. s. w. Septacrol (*Ciba*) ist eine Silberdoppelverbindung des Dimethyldiaminomethylacridiniumnitrats. Das auch hierhergehörige Flavicid der *Agfa* ist ein 2,7-Dimethyl-3-dimethylamino-6-aminoacridiniumchlorid. Letzteres dient hauptsächlich der äußerlichen Desinfektion auf Schleimhäuten. Von den zahlreichen von MORGENROTH untersuchten Acridinderivaten kommt das Äthoxy-6,9-diamino-acridinlactat dem Ideal einer pantherapeutisch, d. h. gegen möglichst viele Bakterienstämme wirksamen Verbindung am nächsten. Es wurde von *M. L. B.* 1924 unter dem Namen Rivanol eingeführt. Es wird zur Oberflächen- und Tiefenantisepsis in halbprozentigen bis halbpromilligen Lösungen mit geringem Novocainzusatz angewendet und hat sich vielfach Anhänger erworben, wenn es auch nicht an Stimmen fehlt, die ihm jeden Nutzen absprechen.

Antisyphilitica. In der Behandlung der Syphilis hat die Arzneimittelsynthese ganz besondere Erfolge zu verzeichnen. Sie hat verbesserte Formen für die Darreichung der altbekannten Mittel Quecksilber und Jod und in bestimmten Arsenverbindungen ganz neue Mittel zur Bekämpfung der Seuche gefunden.

Von organischen Quecksilberverbindungen seien Quecksilbersalicylat erwähnt, das intramuskulär zur Anwendung kommt, ferner Novasurol und Salyrgan (s. Diuretica) und Succinimidquecksilber.

Die Jodalkalien scheinen bei Syphilis nicht bloß symptomatisch, sondern auch spezifisch zu wirken. Sie lösen eine Reihe von Nebenwirkungen aus, die zusammenfassend als Jodismus bezeichnet werden, besonders Hautausschläge, Reizung der Schleimhäute, Verdauungsbeschwerden u. s. w.

Dieser Übelstand und die leichte Zersetzbarkeit der wässerigen Lösungen der Jodalkalien war der Grund zur Synthese organischer Jodverbindungen. Zu diesem

Zwecke werden zunächst Verbindungen mit Eiweiß, wie Jodalbacid, das Eigon, dann solche mit fetten Ölen, wie Jodipin, dargestellt. Glaubte man in diesen Mitteln, von denen das Jodipin auch zur Injektion geeignet war, dem gewünschten Ziele nahe gekommen zu sein, so erhöhte man später noch die Ansprüche an derartige Mittel. Trotzdem inzwischen noch die jodierte Behenolsäure als Calciumsalz unter dem Namen Sajodin (*Bayer, M. L. B.*) und der Jodisovalerylharnstoff als Jodival (*Knoll*) aufgekommen waren, suchte man nach einer weiteren Verbesserung, die in der Anreicherung des eingeführten Jods in bestimmten Organen, wie Nieren, Milz u. s. w. bestehen sollte. So entstanden als weitere Verbindungen der Äthylester der Dijodbrassidinsäure als Lipojodin und das Dijodid der Taririnsäure als Jodostarin, denen sich noch unwesentlichere Präparate anreihten. Wie groß der Erfolg dieser letztgenannten Mittel ist, läßt sich noch nicht feststellen.

Arsenverbindungen liefern z. Z. die besten Heilmittel für syphilitische Erkrankungen. Sie wirken wahrhaft chemotherapeutisch, indem sie in noch nicht ganz geklärter Weise die Spirochäten, die Erreger der Krankheit, also die Krankheitsursache treffen. P. EHRLICH begründete durch biologische Forschungen die wissenschaftliche Chemotherapie. Ausgangspunkt seiner Untersuchungen war das von KOCH bei der afrikanischen Schlafkrankheit angewendete Atoxyl, das allgemein als Arsensäureanilid aufgefaßt wurde. EHRLICH erkannte mit BERTHEIM zusammen, daß es in Wirklichkeit p-amino-phenylarsinsaures Natrium darstellt, und begann dann systematisch die therapeutische Wirksamkeit und Giftigkeit organischer Arsenverbindungen zu studieren, in der Überzeugung, daß man Mittel finden könne, welche die im Organismus befindliche Parasiten vernichten, ohne seine Zellen zu schädigen. Es wurden erst Acetylamino-phenylarsinsäure (Arsacetin), dann Arsenophenylglycine, Oxyarylarsinsäuren, Arsenophenole u. s. w. geprüft. Gegen die Spirochäten der Syphilis erwies sich das Salvarsan, d. i. Dioxydiaminoarsenobenzolchlorhydrat, am wirksamsten.

Das Präparat war wasserunlöslich und mußte zur Injektion mit einer geeigneten Menge Natronlauge in Lösung gebracht werden. Der Versuch, durch Einführung des fertigen Salvarsannatriums ein wasserlösliches Präparat in den Handel zu bringen, scheiterte und war erst von Erfolg gekrönt, als im Salvarsanomethylensulfoxylat, dem Neosalvarsan, ein allen Anforderungen entsprechendes wasserlösliches Produkt gefunden war. Im Frühjahr 1927 brachten die *M. L. B.* das dioxy-diamino-arsenobenzol-di-formaldehydschwefligsaure Natrium als Myosalvarsan in den Handel, ein Salvarsan vom gleichen therapeutischen Index wie Neosalvarsan, das im Gegensatz zu letzterem auch subcutan appliziert werden kann. Schließlich wurde eine Aktivierung des Salvarsans durch Schwermetalle versucht. Auf Grund dieser Absicht entstand das Silbersalvarsan und Neosilbersalvarsan, welche Silber in komplexer Bindung entweder an Stickstoff oder Arsen gebunden enthalten.

$AsO(OH)_2$ — C_6H_4 — NH_2

Atoxyl.

$As = As$; $NH_2 \cdot HCl$, $NH_2 \cdot HCl$; OH OH

Salvarsan.

$As = As$; $NH_2 \cdot$ … $\cdot NH \cdot CH_2 \cdot O \cdot SONa$; OH OH

Neosalvarsan.

$As = As$; $Na \cdot O \cdot \overset{O}{\overset{\|}{S}} \cdot O \cdot CH_2 \cdot NH \cdot$ … $\cdot NH \cdot CH_2 \cdot O \cdot \overset{O}{\overset{\|}{S}} \cdot O \cdot Na$; OH OH

Myosalvarsan.

In neuester Zeit wurde von Frankreich aus durch FOURNEAU die 4-Oxy-3-acetylamino-phenylarsinsäure als Stovarsol empfohlen. Diese Verbindung war auch schon von P. EHRLICH untersucht, jedoch wegen zu großer Toxizität verlassen worden. Neu ist ihre Empfehlung als intern wirksames Antilueticum. Stovarsol, das auch von den *M. L. B.* neuerdings unter dem Namen Spirocid in den Handel gebracht wird, soll nicht nur therapeutisch gegen Lues und die verschiedensten Protozoenerkrankungen wirksam sein, sondern auch prophylaktisch den Ausbruch der Krankheit verhindern können.

Die Analogie, welche die anorganischen Antimonverbindungen mit den Arsenverbindungen aufweisen, führte auch zu entsprechenden Antimonverbindungen, die jedoch keine Verbreitung erringen konnten.

In größtem Umfang hat das Salvarsan, welches stets einen Markstein in der Geschichte der Arzneimittelsynthese bilden wird, seinen Einzug in die Therapie der Syphilis gehalten. Die Technik seiner Anwendung ist heute so weit ausgebildet, daß es mit größter Sicherheit gelingt, frische Luesfälle restlos zu heilen. In veralteten Fällen hebt es mindestens durch rasche Beseitigung der kontagiösen Hauterscheinungen die Infektionsgefahr auf. In unzweideutiger Weise haben durch die systematische Durchbehandlung der Erkrankten die Neuinfektionen in größtem Maße abgenommen. Den glänzendsten Erfolg hat das Salvarsan bei einer Spirochätenkrankheit der Tropen, der Framboësie, davongetragen. Diese bisher unheilbare Seuche ist durch Salvarsaneinspritzung endgültig verschwunden.

Dermatologische Mittel. Bei der Behandlung von Hautkrankheiten werden reduzierend wirkende Hautmittel, wie Chrysarobin, Pyrogallol, mit Erfolg angewendet, welche aber die unangenehme Nebenwirkung besitzen, die Haut zu reizen. Auch hier vermochte die moderne Arzneirichtung abzuhelfen, indem sie von ersterem das Tetraacetat (Lenirobin) und von letzterem das Triacetat oder Lenigallol erzeugte. Diese von VIETH dargestellten Produkte der Firma *Knoll* reizen infolge Abstumpfung der Hydroxylgruppen weniger, vermochten aber einen großen Verbrauch bis jetzt nicht zu erringen. Auch Cignolin, ein Dioxyanthranol, soll zuverlässiger wirken als das Chrysarobin.

Diuretica. Synthetische Mittel, welche harntreibend wirken, werden von zwei verschiedenen chemischen Körperklassen geliefert, nämlich von Quecksilberverbindungen und von Angehörigen der Puringruppe. Zu ersteren gehört das Asurol, ein Doppelsalz aus Quecksilbersalicylat und amino-oxy-isobuttersaurem Natrium, durch *Bayer* eingeführt, dem im Novasurol (Verbindung aus Oxy-mercuri-chlorphenoxylessigsaurem Natrium und Diäthylmalonylharnstoff) eine Verbesserung folgte. Die bald nach der Einführung dieser Präparate festgestellte ausgezeichnete diuretische Wirkung hat zu einer ausgedehnten Anwendung in dieser Indikation geführt und darauf auch im Salyrgan (Molekularverbindung von Quecksilberacetat und salicylallylaminoessigsaurem Natrium) (*M. L. B.*) ein Konkurrenzpräparat entstehen lassen.

Zur Puringruppe gehören die methylierten Xanthine, Theobromin, Coffein und Theophyllin, deren Synthese E. FISCHER und ACH aus Purinderivaten gelang. Eine praktisch wichtigere Synthese rührt von W. TRAUBE her, der einfachere Verbindungen, Dimethylharnstoff und Cyanessigsäure, als Ausgangsmaterialien benutzte. Seine Synthese wurde besonders für das Theophyllin von Bedeutung, da dieses bis dahin nur in kleinsten Mengen aus Tee isolierte und deshalb teure Produkt nun preiswerter und leichter zugänglich wurde. Als Theocin brachte es *Bayer* auf den Markt; von *Boehringer* wird es nach der FISCHER-ACHschen Synthese unter seinem Alkaloidnamen Theophyllin eingeführt. Für das zwar weniger starke, aber nachhaltiger und mit weniger Nebenerscheinungen wirkende Diureticum Theobromin besaß diese Synthese keinen praktischen Wert, da die Darstellung des letzteren aus den Kakaoschalen heute noch immer rationeller ist. Beide Stoffe, an sich schwer löslich, werden in Form von leicht löslichen Doppelsalzen ihrer Natriumverbindungen

mit organischen Salzen verwendet, von denen das mit Natriumsalicylat als Diuretin am bekanntesten ist.

Excitantia nennt man Mittel, die bei Kollapszuständen angebracht sind. Stark exzitierend wirken die Angehörigen der Coffeingruppe, insbesondere das Coffein selbst (s. Diuretica). Hier sollen noch Campher und seine Ersatzmittel behandelt werden. Ersterer (s. d.) wurde zum ersten Male 1903 durch partielle Synthese aus Terpentinöl erhalten. Diese Synthese, der eine große technische Bedeutung zukommt, wurde anfänglich ausschließlich von *Schering* in großem Maßstabe durchgeführt und hat nunmehr, nachdem der synthetische Campher durch die Untersuchungen von JOACHIMOGLU u. a. als therapeutisch gleichwertig mit dem natürlichen erkannt wurde, Eingang in das deutsche Arzneibuch gefunden. Zahllos waren die Bestrebungen, durch chemische Veränderungen des Camphermoleküls die Wasserunlöslichkeit, welche zu einer erheblichen Beschränkung seiner Anwendbarkeit führte, aufzuheben. Alle derartigen Präparate erfüllten jedoch nicht die in sie gesetzten Hoffnungen.

Erst als man in dem Aufbau der Ersatzpräparate das Camphermolekül verließ, waren diese Bemühungen von Erfolg begleitet. Heute streiten 3 Präparate um den Vorrang: Hexeton, Coramin und Cardiazol. Das erste von ihnen, das Hexeton, welches chemisch dem Campher am nächsten verwandt ist (ein monocyclisches Isomeres des Camphers), wurde auf Grund der Untersuchung von GOTTLIEB (1923) von *Bayer* eingeführt. Selbst in Wasser unlöslich, löst es sich gut in 25%iger Lösung von Natriumsalicylat. Es wird intravenös und intramuskulär verabreicht und soll ausgesprochene analeptische Wirkungen besitzen.

Das nächste Präparat, das Coramin der *Ciba*, verdankt seine Einführung (1924) den Untersuchungen von FAUST, EINHORN und UHLMANN, welche bei Untersuchung wasserlöslicher Derivate der Camphersäure, von denen sich das Camphersäurediäthylamid durch gute Campherwirkung auszeichnete, auch Derivate der Pyridincarbonsäure prüften. Unter diesen bevorzugten sie das Diäthylamid der β-Pyridincarbonsäure wegen besserer Wirksamkeit. Es stellt ein in Wasser gut lösliches Öl dar, das in 25%iger Lösung per os, subcutan und intravenös angewendet wird.

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot C = CH-CO \\ \quad | \qquad\qquad | \\ \quad CH_2-CH-CH_2 \\ \qquad\quad | \\ \quad CH_3\cdot CH\cdot CH_3 \end{array}$$

Hexeton.

$$C_5H_4N\cdot CO\cdot N\begin{cases} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{cases}$$

Coramin.

$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2-CH_2\diagdown \\ | \qquad\qquad\qquad\quad N-N \\ CH_2-CH_2-CH \qquad \| \\ \qquad\qquad\qquad \diagdown N-N \end{array}$$

Cardiazol.

Das jüngste der genannten Präparate, das Cardiazol, wurde von SCHMIDT, HILDEBRAND und KREHL untersucht und von *Knoll* 1925 in den Handel gebracht. Es ist ein cyclisches Pentamethylentetrazol und enthält, wie der Campher selbst, ein bicyclisches Ringsystem. Es ist ebenfalls gut wasserlöslich und wird in den gleichen Fällen wie den vorangehenden als prompt wirksames Analepticum angewendet.

Die vorstehenden Präparate haben den Campher in seiner Indikation als Erregungsmittel für Kreislauf und Atmung weitgehend verdrängt. Aus der recht lebhaften klinischen Diskussion ist heute noch nicht mit Sicherheit die Überlegenheit des einen oder anderen zu erkennen.

Hämostatica (Styptica). Durch Oxydation des Opiumalkaloids Narkotin erhält man als Spaltungsprodukt eine als Kotarnin bezeichnete Base, deren salzsaures Salz unter dem Namen Stypticin und deren phthalsaures Salz als Styptol bekannte Blutstillungsmittel, besonders in der Geburtshilfe, geworden sind.

In naher Beziehung hierzu hinsichtlich Wirkung und Konstitution steht das schon seit längerer Zeit als Blutstillungsmittel verwendete Alkaloid Hydrastinin, das Oxydationsprodukt des Hydrastins, das in der canadischen Gelbwurzel ent-

halten ist und als Methoxynarkotin aufgefaßt werden kann. Die Synthese des letzteren ist zusammen mit der des Kotarnins 1911 DECKER gelungen. Es wird nach *D. R. P.* 234 850 aus dem Homopiperonylamin gewonnen, indem dieses in 6,7-Methylendioxy-3,4-dihydroisochinolin verwandelt wird, das dann weiter durch Behandlung mit Methyljodid das Jodhydrat des Hydrastinins liefert. In analoger Weise, wie dieses jetzt von der *I. G.* fabrizierte Hydrastinin, stellte DECKER das Kotarnin aus dem Myristin, einem Bestandteil des Dills, der Petersilie und Muskatnußöles, ebenfalls vermittels der Formylverbindung dar. Das zunächst erhaltene Formylhomomyristinylamin liefert wie oben mit Methylchlorid das salzsaure Kotarnin.

Im Zusammenhang mit diesen Mitteln sei das Adrenalin besprochen, weil es in Kombination mit lokalanästhesierenden Verbindungen zur Erzeugung von Blutleere dient. Es gehört zu den sog. Hormonen, Stoffen, die von Drüsen mit innerer Sekretion an das Blut abgegeben werden, um regelnd in Stoffwechsel und Funktion anderer Organe und Organsysteme einzugreifen. Das Adrenalin stammt aus der Nebenniere. Nach der STOLZschen Synthese hergestellt, wird es von *M. L. B.* als Suprarenin in den Handel gebracht. Aus Brenzcatechin erhält man mit Chloracetylchlorid Chloracetobrenzcatechin, das mit Methylamin umgesetzt wird. Das Reaktionsprodukt reduziert man dann mit Natriumamalgam.

$C_6H_5-CH(OH)\cdot CH(NH\cdot CH_3)\cdot CH_3$ Ephedrin.

$(OH)_2C_6H_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$ Adrenalin.

$(OH)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$ Adrenalon (Styphnon).

Neuerdings ist es auch gelungen, den so erhaltenen optisch inaktiven Körper zu desracemisieren.

Die Flüchtigkeit der Wirkung des Adrenalins, die auf seiner raschen Zersetzlichkeit beruht, gab Veranlassung, eine zwar schwächer wirksame, aber dafür weniger leicht zersetzliche Vorstufe des Adrenalins, das Adrenalon, als Styphnon zur Blutstillung zu verwenden.

In seiner Wirkung verwandt mit dem Adrenalin ist das Ephedrin, ein Alkaloid aus Ephedra vulgaris. Als Ephetonin wird es von *Merck* synthetisch hergestellt und hauptsächlich gegen Asthma verwendet. Im Gegensatz zum Adrenalin, welches nur subcutan injiziert wirksam ist, kann es auch innerlich genommen werden und verbindet mit diesem Vorzug den Vorteil einer nachhaltigeren Wirkung. Ein entfernter chemischer Verwandter dieser Gruppe ist das Salvamin (*Schering*), ein inneres Anhydrid von Gallussäureäthanolamin, das außer gegen Asthma auch gegen Heuschnupfen empfohlen wird. Als Sympatol wird neuerdings ein Körper bezeichnet, der um eine *OH*-Gruppe am Benzolkern ärmer ist als das Adrenalin. Es hat adrenalinähnliche Wirkungen, klinische Erfahrungen scheinen noch zu fehlen.

Hypnotica. Kaum eine Krankheit bot der synthetischen Chemie ein dankbareres Feld der Tätigkeit als die Schlaflosigkeit; hatte doch die Natur freiwillig kein einziges Mittel gegen diese mit am häufigsten auftretende Krankheit unseres nervösen Zeitalters geboten. Rührige und erfolgreiche Bearbeitung dieses Gebietes hat denn auch zu ziemlich vollkommenen Schlafmitteln geführt.

Dem Chloralhydrat folgte nach einigen unwesentlichen Umänderungen das Isopral (Trichlorisopropylalkohol), das in seiner Wirkung etwa doppelt so stark sein sollte. Es verdankte seine Entstehung der Beobachtung v. MEHRINGS, daß Chloralhydrat im Organismus in Trichloräthylalkohol übergeht und, mit Glykuronsäure gepaart, ausgeschieden wird. Ein eigenartiges Bestreben bekundete sich in dem Wunsche, das Chloralhydrat durch Verbindung mit anderen therapeutisch wirksamen Substanzen, z. B. auch mit Hypnoticis, in seiner Wirkung zu variieren; so entstand das Hypnal (Chloralhydratantipyrin), Dormiol (Chloralhydratamylenhydrat), ferner das Chloralhydraturethan u. a., die durch Kondensation der beiden Komponenten leicht erhalten werden konnten, aber keine praktische Bedeutung erlangt haben.

Eine Vervollkommnung der bisherigen Erkenntnis von dem Wesen hypnotischer Verbindungen konnte nur durch Untersuchung neuer Klassen von Substanzen erreicht werden. Der Freiburger Pharmakologe KAST untersuchte, angeregt durch seine Erfolge bei der Auffindung der antipyretischen Eigenschaften des Phenacetins, die gelegentlich erhaltenen mercaptanartigen Verbindungen von BAUMANN, wobei er bei ihnen hypnotische Eigenschaften feststellte, die in kurzer Zeit in dem neuen schwefelhaltigen Schlafmittel Sulfonal (s. d.) (Diäthylsulfondimethylmethan), dem Trional (Diäthylsulfonmethyläthylmethan) und dem wenig angewendeten Tetronal (Diäthylsulfondiäthylmethan) zu praktisch wertvollen Resultaten führte. Hatten diese neuen Präparate doch vor den halogenhaltigen Mitteln manche Vorteile, besonders konnten sie von Herzkranken unbedenklich genommen werden. Trotzdem waren sie noch wegen ihrer kumulativen Wirkung und Erzeugung von Hämatoporphyrinurie u. s. w. sehr verbesserungsfähig. Inzwischen hatte man auch im tertiären Amylalkohol oder Amylenhydrat und dem Paraldehyd hypnotisch wirkende, wenn auch schwächere Mittel erkannt.

Bei der Betrachtung der Konstitution obiger Sulfone sowie bei den weiteren Untersuchungen von Derivaten zeigte sich vor allem das Charakteristische, daß in all diesen Verbindungen zwei Alkylgruppen stets direkt an ein Kohlenstoffatom gebunden waren. Diese Tatsache wurde grundlegend für den Aufbau weiterer Hypnotica. Im Jahre 1903 wurden auf Anregung von v. MEHRING die alkylierten Barbitursäuren, speziell der von CONRAD dargestellte Diäthylmalonylharnstoff, durch FISCHER nach verbesserter Methode erhalten und mit dem Namen Veronal belegt. Bald wurde dieses als ein prompt und zuverlässig wirkendes Mittel erkannt, das sich in kurzer Zeit, unterstützt durch zahlreiche Abhandlungen der Mediziner aller Kulturländer, bald über die ganze Welt verbreitete. Das Produkt wird von *Bayer*, *M. L. B.* und *Merck* in den Handel gebracht. Zu seiner Darstellung sind zahlreiche Patente genommen (s. Veronal).

Das diäthylbarbitursaure Natrium, das sich durch größere Löslichkeit auszeichnet und außer von den genannten Firmen auch von *Schering* unter dem Wortzeichen Medinal auf den Markt kam, fand ebenfalls außerordentliche Verbreitung.

Neuere hierhergehörige Präparate sind das Proponal (Dipropylmalonylharnstoff) sowie Dial (Diallylmalonylharnstoff) und Luminal (Äthylphenylmalonylharnstoff), welch letzteres besonders in der Behandlung der Epilepsie Anwendung fand, weiter Noctal (Isopropylbrompropenylbarbitursäure) und Phanodorm (Cyclohexenyläthylbarbitursäure). Curral ist ebenfalls Diallylbarbitursäure. Phenyläthylhydantoin war unter dem Namen Nirvanol im Handel. Alle diese Verwandten des Veronals haben dieses nicht zu verdrängen vermocht, obwohl sie in gewissen Fällen vielleicht auch überlegen sein mögen. Als Paranoval wird ein nach dem Vorschlag von STRAUB durch Mischung mit Dinatriumphosphat entbittertes Veronal in den Handel gebracht (*Bayer*).

Hatte man schon vorher in den Urethanen, $NH_2 \cdot CO_2R$ (R=Alkyl), milde wirkende Schlafmittel erkannt und war unter diesen zu einem guten Präparat, Hedonal (s. d.), $NH_2 \cdot CO_2 \cdot CH\langle{}^{CH_3}_{C_3H_7}$, gelangt, so lehrte nun das Veronal, daß auch das Vorhandensein einer Harnstoffgruppe im Molekül des Schlafmittels für dieses vorteilhaft sei.

Eine erste Verbindung, welche den Erfahrungssatz bestätigte, daß der Eintritt von Halogenen in das Molekül die hypnotische Wirkung begünstige, war das Neuronal (Diäthylbromacetamid) von *Kalle*, $(C_2H_5)_2CBr \cdot CO \cdot NH_2$. Es hat sich als ein mildes, besonders bei Nervösen indiziertes Hypnoticum bewährt.

Ein großer Erfolg war wieder bei dem Bromisovalerianylharnstoff, dem Bromural von SAAM, $(CH_3)_2CH \cdot CHBr-CO-NH-CO-NH_2$, der Firma *Knoll* zu verzeichnen, in welchem nicht nur die Alkylgruppen am C-Atom in der

therapeutisch wirksamen Isovaleriansäure, sondern auch die Harnstoffgruppe vertreten war. Diese Zusammensetzung erwies sich als so glücklich, daß das Bromural viele Bedingungen eines gut wirkenden Schlafmittels erfüllte.

Dem Bromural folgte noch in denselben Bahnen das Adalin oder Bromdiäthylacetylcarbamid von *Bayer*.

In neuester Zeit erschien im Voluntal (Trichloräthylurethan) ein mildes Schlaf- und Beruhigungsmittel. Aleudrin (Carbaminsäureester des Dichlorisopropylalkohols) und Aponal (Carbaminsäureester des Amylenhydrats) haben keine besondere Bedeutung erlangt.

Dem Wunsche der Ärzte, zur Vermeidung von Angewöhnung mehrere Hypnotica an der Hand zu haben, ist demnach durch eine Reihe guter Mittel entsprochen worden.

Infektionskrankheiten, Spezifica gegen sie. Unter dieser Überschrift seien einige Verbindungen zusammengefaßt, die vorzugsweise chemotherapeutischer Natur sind.

Die Behandlung der Tuberkulose mit Arzneimitteln wie Duotal, d. i. Guajacolcarbonat, Benzosol, d. i. Benzoylguajacol, und Thiocol, d. i. guajacolsulfosaures Kalium, hat fast ganz aufgehört. Dagegen hat die Beobachtung R. KOCHS, daß Goldsalze eine starke entwicklungshemmende Wirkung auf Kulturen des Tuberkelbacillus ausüben, zu therapeutischen Versuchen mit organischen Goldverbindungen angeregt. Praktische Verwendung finden z. Z. das von FELDT (1918) untersuchte Krysolgan (*Schering*), d. i. aminoaurothiophenolcarbonsaures Natrium, ferner das Triphal (*M. L. B.*) (aurothiobenzimidazolcarbonsaures Natrium). In neuester Zeit folgte diesen Präparaten das von MÖLLGAARD empfohlene Sanocrysin und als letztes das Solganal (Dinatriumsalz der 4-Sulfomethylamino-2-auromercaptobenzol-1-sulfosäure) von *Schering*, welches weitgehend entgiftet ist. Jedenfalls weist es nach FELDTS Untersuchungen einen höheren therapeutischen Index auf. Ein gleichfalls stark entgiftetes Goldpräparat soll das Aurophos der *I. G.* sein, das Natrium-Golddoppelsalz einer aminoarylphosphinigen Säure und der unterschwefligen Säure. Die Wirkungsweise der Goldpräparate wird von FELDT als eine unspezifische, nicht auf bactericiden Qualitäten beruhende Beeinflussung des tuberkulösen Gewebes und der Reaktion des Organismus aufgefaßt. Wieweit die theoretischen Grundlagen durch den Erfolg in der Praxis sich bewähren, muß abgewartet werden.

Das Chinin erhält in neuester Zeit (1926) eine Konkurrenz durch ein synthetisches Chinolinderivat, das Plasmochin (*I. G.*). SCHULEMANN, SCHÖNHÖFER und WINGLER war es gelungen, eine Reihe wirksamer Chinolinverbindungen zu synthetisieren. Ihnen entstammt das Plasmochin, welches vorläufig von der Herstellerin als Alkylamino-6-methoxychinolin bezeichnet wird. Durch die von RÖHL herangezogene Infektion des Kanarienvogels mit dem Plasmodium relictum war eine Beurteilung der therapeutischen Qualität im Laboratoriumsversuch gegeben, welche die Auswahl des Plasmochins ermöglichte. Ausgedehnte klinische Untersuchungen an mit Malaria infizierten Paralytikern (SIOLI) und bei der mazedonischen Malaria bestätigen die Wirksamkeit des neuen Mittels, welches insbesondere die durch Chinin nicht beeinflußbaren Geschlechtsformen des Parasiten bei der Malaria tropica beeinflußt und so imstande sein soll, bei prophylaktischer Anwendung die Ausbreitung der Seuche, welche ausschließlich durch letztere erfolgt, zu verhindern. Bei Malaria tertiana und quartana für sich allein gut wirksam, bedarf es zur Heilung der Malaria tropica der Kombination mit Chinin. Die Einführung eines Plasmochinum compositum trägt dieser Notwendigkeit Rechnung.

Wenn auch dem Präparat noch gewisse unangenehme Nebenwirkungen anhaften (Cyanose, Methämoglobinbildung), so scheint doch hier zum erstenmal ein lang gehegter Wunsch der Arzneimittelchemiker nach einem einfach gebauten Chinolinderivat von den chemotherapeutischen Qualitäten des Chinins seine Verwirklichung gefunden zu haben.

Zur Bekämpfung der Schlafkrankheit und anderer Trypanosomenerkrankungen verwendet man das Germanin (*Bayer* 205). Es enthält keinerlei chemotherapeutisch wirksame Metalle oder Metalloide. Nach der Auffassung von FOURNEAU liegt der symmetrische Harnstoff aus m-Aminobenzoyl-m-amino-p-methyl-benzoyl-l-naphthylamin-4,6,8-trisulfosäure vor, also eine Farbstoffsulfosäure, wie sie von P. EHRLICH s. Z. im Trypanrot wirksam gegen Trypanosomenerkrankungen der Maus gefunden worden waren.

$$\left[NaO_3S-C_{10}H_4(SO_3Na)_2-NH-CO-C_6H_3(CH_3)-NH\cdot CO-C_6H_4-NH \right]_2 CO$$

Durch Germanin werden im Gegensatz zum Chinin und Salvarsan die Parasiten nicht abgetötet, sondern nur in ihrer Entwicklung gehemmt und so weit geschädigt, daß sie den natürlichen Abwehrkräften des Organismus leichter unterliegen. Außerdem werden mit wenigen Injektionen geheilte oder vorbehandelte Tiere durch Monate hindurch vor neuer Infektion geschützt. Der chemotherapeutische Index an der Maus ist außerordentlich hoch. Wie weit die großen Hoffnungen, zu denen die außerordentlich günstigen Tierexperimente Veranlassung geben, sich in der menschlichen Therapie verwirklichen lassen werden, ist nach der kurzen Zeit der Anwendung des Präparates heute noch nicht abzusehen.

Salvarsan als Mittel gegen Syphilis und Framboësie u. s. w. wurde schon unter „Antisyphilitica" behandelt.

Laxantia. Die Untersuchungen von TSCHIRCH, daß in den gebräuchlichen Abführmitteln Frangula, Senna, Aloe, Derivate des Oxymethylanthrachinons als laxierend wirkende Agentien enthalten seien, führten zunächst zur Isolierung einer solchen Substanz, dem Emodin oder Trioxymethylanthrachinon. Dann aber wurde seitens der Industrie das Purgatin (Diacetylanthrapurpurin) eingeführt. Neuerdings werden dem Istizin (1,8-Dioxyanthrachinon) gute Qualitäten als Abführmittel nachgerühmt. Dem Zufall war es hier vorbehalten, in dem seit langem in der Analyse als Reagens benutzten Phenolphthalein ein prompt wirkendes Abführmittel zu finden, das zuerst als Purgen, dann noch mit einer Unzahl weiterer Bezeichnungen, gemischt mit Geschmackskorrigenzien, den alten Laxiermitteln vegetabilischen Ursprunges wirksamste Konkurrenz machte und nun zur weiteren Variation seiner Konstitution anregte, ohne indessen bis jetzt wesentlich bessere Präparate zu zeitigen. Anscheinend bewährt sich auch das von GUGGENHEIM synthetisierte Isacen, ein Diacetyldioxyphenylisatin, gut.

Narkotica. 1846 wurde durch MORTON die erste Operation in Äthernarkose ausgeführt. 1847 führte SIMPSON in Edinburg die erste Chloroformnarkose aus.

Damit war eine einfache Form der allgemeinen Schmerzbetäubung gefunden, welche erst den ungeahnten Aufschwung der Chirurgie in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts ermöglichte. Zunächst wurde fast ausschließlich das Chloroform verwendet. Für die anfänglich häufigen Todesfälle bei Chloroformnarkosen werden Verunreinigungen des Chloroforms mit Phosgen verantwortlich gemacht. Doch traten auch mit dem reinen aus Chloralhydrat gewonnenen Chloroform Todesfälle auf, die erst dann ausblieben, als sich herausstellte, daß auch das reinste Chloroform sich an der Luft zersetzt und diese Zersetzung durch Zusatz von 2% Alkohol verhindert werden kann.

Trotz zunehmender Güte der Narkosetechnik und trotz Einführung der Mischnarkose (BILLROTH) konnte jedoch die höhere Gefährlichkeit des Chloroforms gegenüber dem Äther nicht verborgen bleiben, und es ist heute die Chloroform-

betäubung zugunsten der Äthernarkose und modernerer Verfahren mit Recht im Schwinden begriffen. Nur dem überaus raschen und sicheren Eintritt seiner Wirkung verdankt das Chloroform heute noch seine Anwendung durch einzelne Chirurgen. Auch andere chlorhaltige Kohlenwasserstoffe, wie das Methylchlorid, das Chloräthyl (Kelen), erwiesen sich zur Allgemeinnarkose zu giftig und finden heute nur noch zu kurzen Rauschnarkosen sowie zur Erzeugung lokaler Anästhesie durch Kälte Anwendung.

Eine wesentliche Verbesserung auf dem Gebiete der Allgemeinnarkose bedeutet die Einführung gasförmiger Kohlenwasserstoffe. Rasche Wirkung und rasche Ausscheidung und dabei größere Unschädlichkeit zeichnet sie vor den weniger flüchtigen flüssigen Kohlenwasserstoffen aus, während als Nachteile die Explosionsgefahr und die kompliziertere Narkosetechnik entgegenstehen. So wird von WIELAND und GAUSS das Acetylen (Narcylen) empfohlen, während in Amerika das Äthylen bevorzugt wird. Neuerdings wurden auch Versuche mit Propylen unternommen. Jedenfalls scheint die Zukunft der Inhalationsnarkose auf dem Gebiet der gasförmigen Narkotica zu liegen.

In neuester Zeit wird der Trichloräthylalkohol als Avertin E 107 zur Allgemeinnarkose bei rectaler Anwendung empfohlen, ein Verfahren, das der Grundforderung der Allgemeinbetäubung widerspricht, die Narkose bei Eintritt von Gefahr jederzeit unterbrechen zu können. Eine stattliche Statistik von Zwischenfällen läßt dem Mittel kein langes Dasein prophezeien.

Sedativa. Zu den beruhigend wirkenden Mitteln gehören die milde wirkenden Hypnotica (s. d.), wie Urethan, Bromural, Adalin u. s. w. Erwähnt seien hier weiter Bromalbacid, eine Verbindung von Brom mit Eiweiß, und das Bromipin, das Einwirkungsprodukt von Brom auf Sesamöl. Sabromin ist dibrombehensaures Calcium, dem Sajodin analog konstituiert. Neben den Bromverbindungen sind zahlreiche Derivate der Baldriansäure (Isovaleriansäure) synthetisch gewonnen worden, um Verwendung als Beruhigungsmittel zu finden, so Validol, Valeriansäurementhylester enthaltend, Bornyval, d. i. Isovaleriansäurebornylester, u. s. w.

Uterina. Von Mitteln, die den Uterus beeinflussen, seien die blutstillenden Präparate Hydrastinin, Stypticin und Styptol erwähnt, deren schon an anderer Stelle (S. 623) gedacht wurde. — Kontraktionen des Uterus werden bekanntlich durch Mutterkorn (Secale cornutum) bewirkt.

Von den zahlreichen in dieser Droge enthaltenen wirksamen Basen konnten bisher das Tyramin (p-Oxyphenyläthylamin) und das Histamin (β-Imidazolyläthylamin), welche von BARGER und DALE im Secaleextrakt aufgefunden wurden, synthetisch erhalten werden. Unter der Bezeichnung Tenosin finden sie in der Geburtshilfe Verwendung. Beide Präparate, von denen die Darstellung des ersteren durch eine ganze Reihe von Patenten geschützt wurde, werden jetzt wohl ausschließlich synthetisch dargestellt.

In neuerer Zeit wurde von KENDALL aus der Schilddrüse ein chemisch definierter Stoff von hoher biologischer Aktivität isoliert und als Thyroxin bezeichnet. Seine Konstitution wurde von HARRINGTON als die einer β-(3,5-Dijod-4-[3,5-dijod-4-oxyphenyl]-phenyl-α-aminopropionsäure erkannt und durch Synthese gemeinsam mit BARGER erwiesen.

$$OH-C_6H_2J_2-O-C_6H_2J_2-CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$$

Das synthetische Produkt ist bereits von einzelnen Firmen (HOFFMANN-LA ROCHE & CO., sowie *Schering*-KAHLBAUM) im Handel. *Dohrn.*

Asbest (Amiant). Man versteht darunter schlechtweg silicatische Mineralien von faseriger Struktur, welche sich zu einem lockeren, weichen, geschmeidigen Fasermaterial aufschließen lassen und somit einen nach den Methoden der Spinnerei, Weberei und Papierbereitung verarbeitbaren Rohstoff liefern. Der Name wird leider auch vielfach ausgedehnt auf Mineralien ähnlicher Zusammensetzung und faserigen Aussehens, selbst wenn sie zu einer flexiblen Faser nicht aufschließbar sind; sie haben zwar dieselbe Entstehungsgeschichte und sind vielfach aus dem eigentlichen Asbest hervorgegangen, werden aber zweckmäßig durch die mineralogischen Bezeichnungen Bergholz, Bergkork, Bergleder u. dgl. von ihm unterschieden. Hervorgegangen ist der Asbest durch Umwandlung zahlreicher silicatischer Gesteine, unter denen namentlich die Glieder der Amphibolreihe (Hornblende) und der Serpentin in Betracht kommen. Hierin liegt es begründet, daß auch die chemische Zusammensetzung und mit ihr viele, für die technische Verwendung wichtige Eigenschaften der Asbeste in weiten Grenzen schwanken, ein Umstand, dem auch heute nicht immer genügend Rechnung getragen wird. Gemäß dieser Herkunft unterscheidet man:

1. Hornblendeasbest (Amphibolasbest, Tremolith, Aktinolith) der Zusammensetzung $MgSiO_3$, wobei das Magnesium durch äquivalente Mengen von Calcium, 2wertigem Eisen u. dgl. vertreten werden kann.

Charakteristisch für diese Gruppe ist das Verhältnis von Basis : Säure = 1 : 1, womit höchste Widerstandsfähigkeit gegen Einwirkung von Säuren selbst bei höheren Temperaturen verbunden ist. Hornblendeasbest hat das *spez. Gew.* 2,9–3; er schmilzt bei etwa 1150°. Die Fasern, welche als unendlich dünne, monokline Krystalle aufzufassen sind, erreichen enorme Längen und geben derartigen Asbeststücken oft das Aussehen geborstener oder verwitterter Baumstämme. Jedoch gibt es nur wenige Vorkommnisse, deren Faser die notwendige Weichheit, Festigkeit und Geschmeidigkeit besitzt, um ihre technische Verarbeitung zu ermöglichen. Derartige Fundorte sind namentlich in Norditalien (Valtellina und Val d'Aosta), weshalb oft die Bezeichnung italienischer Asbest gleichbedeutend mit Hornblendeasbest ist, wenngleich durchaus nicht alle italienischen Asbeste Hornblendeasbeste sind. Das Aussehen ist weiß bis grau, grünlich, bräunlich, glas- und seidenglänzend. Mit in diese Gruppe gehört der blaue Asbest, welcher wegen seines reichen Vorkommens im Griqualand (Südafrika) meist als Kapasbest bezeichnet wird. Er ist vermutlich aus Krokydolith entstanden und verdankt seine schöne blaue Farbe dem hohen Gehalt an Ferrosilicaten. Die sehr zarte und lange Faser ist für Spinnzwecke zwar sehr geeignet, zumal sie eine bemerkenswerte Zugfestigkeit besitzt; jedoch wird ihre technische Verwertung wesentlich eingeschränkt durch die nachteilige Eigenschaft, durch Hitze und die Atmosphärilien rasch angegriffen zu werden, indem die Ferrosilicate gleichzeitig oxydiert werden.

2. Der Serpentinasbest (auch Chrysotil genannt) gleicht in der Zusammensetzung dem Serpentin, $H_4Mg_3Si_2O_9$ (43,48% SiO_2, 43,48% MgO, 13,04% H_2O; statt MgO oft Eisenoxyde bis zu einem Gehalt von etwa 13%), der seinerseits durch Zersetzung anderer Silicate, namentlich des Olivins entstanden ist:

$$2\,Mg_2SiO_4 + CO_2 + 2\,H_2O = 3\,MgO \cdot 2\,SiO_2 \cdot 2\,H_2O + MgCO_3.$$

Im Serpentinasbest stehen Basis und Säure also in dem Verhältnis 3 : 2; charakteristisch für ihn ist weiterhin der erhebliche Gehalt an chemisch gebundenem Wasser, das sich nur bei hellster Glut vollständig entfernen läßt. Das *spez. Gew.* beträgt 2,3–2,8; seine Struktur ist vermutlich (WESKY) rhombisch; er schmilzt bei etwa 1550°. Von Säuren, selbst schwachen, wie Weinsäure, Essigsäure u. s. w., wird er mehr oder weniger rasch, bei genügender Dauer der Einwirkung aber vollständig zerstört; z. B. genügt zur vollständigen Zersetzung ein viertelstündiges Kochen mit überschüssiger 5%iger Salzsäure; hierbei bleibt die Kieselsäure in der Form der ursprünglichen Asbestfasern, aber ohne ihre Festigkeit zurück. In dem Maße, wie die Magnesia durch die Einwirkung von Säuren oder das chemisch gebundene Wasser unter dem Einfluß von Hitze entfernt wird, verliert die Faser ihre Festigkeit und Geschmeidigkeit, so daß z. B. der geglühte Asbest leicht zu Pulver zerrieben werden kann. Für die technische Gewinnung des Serpentinasbestes sind von besonderer Bedeutung die Lager von Canada, unter denen namentlich die Bezirke Danville – Brompton – Oxfort – Bolton und Thetford – Blacklake (Provinz Quebec) zu nennen sind. Eine wichtige Rolle spielt ferner der russische Asbest, der sich an verschiedenen Stellen des Uralgebietes findet und namentlich nördlich von Jekaterinburg ausgebeutet wird. Daneben sind andere Vorkommnisse von Serpentinasbest außerordentlich zahlreich, doch von geringerer Wichtigkeit; z. B. findet er sich bei Reichenstein in Schlesien, Zöblitz in Sachsen, Corsica, Oisans, (Dauphiné, Frankreich), in den Pyrenäen, im Altai (Sibirien), Cypern, Transvaal u. s. w. Unter diesen produziert Cypern seit 1906 steigende Mengen.

Für die technische Verarbeitung kommen hauptsächlich der canadische und an zweiter Stelle neben ihm der russische Asbest in Frage, welche beide Serpentinasbeste sind. Wenn der letztgenannte trotz seiner hervorragenden Qualität noch nicht zu einem vollwertigen Konkurrenten des canadischen Asbestes auf dem europäischen Markte geworden ist, so ist dies hauptsächlich in den ungünstigen

Verhältnissen des Herkunftslandes und Transportschwierigkeiten begründet. Gegenüber den beiden genannten tritt der italienische und der Kapasbest an Bedeutung weit zurück.

Geschichtliches. Die Kenntnis und Verwertung des Asbestes reicht bis in das Altertum zurück. Der seidenartige Glanz und das fettige Gefühl beim Anfassen ließen ihn für ein Erzeugnis der lebenden Natur gelten; auch die Bezeichnung Stein- oder Erdflachs weist darauf hin, obwohl seine Unverbrennlichkeit ihn in schroffen Gegensatz zu allen organischen Fasern stellt. Diese auffallende Eigenschaft, welche ihm auch den Namen (ἄσβεστος = unverbrennlich) eingetragen hat, war es denn auch, die überall zu seiner Verwertung anregte. Zu den Zeiten des PLINIUS war der Asbest so rar, daß er höher als Gold bewertet, ja den kostbarsten Perlen gleich geachtet wurde. Er erzählt, daß bisweilen bei Feuerbestattungen die Toten in Asbesttücher gehüllt wurden, um die Asche besser von der Holzasche zu trennen. Daß Asbest zur Herstellung unverbrennlicher Lampendochte (z. B. für die Tempel der Vesta) diente, berichtet PLUTARCH; PAUSANIAS erwähnt eine ähnliche derartige Lampe mit einem Docht aus „karpasischem Flachs" (Carpasia = Stadt auf Cypern, wo, wie oben erwähnt, auch gegenwärtig Asbest gefördert wird). MARCO POLO erzählt, daß er auf Reisen durch die Tatarei Kleider aus schöner, weißer Seide gesehen habe, die der Einwirkung des Feuers widerstanden. Trotzdem hielt sich die Verwertung des Asbestes in sehr engen Grenzen, teils weil die Beschaffung größerer Mengen mit Schwierigkeiten und hohen Kosten verbunden blieb, teils aber wohl auch, weil die Verarbeitung des Materials auf reine Asbestfabrikate so gut wie unmöglich war. LEDERMÜLLER erzählt in seiner 1775 in Nürnberg gedruckten Schrift über den Asbest folgendes:

„Man findet hin und wieder in Naturaliensammlungen und Kunstkabinetten Papiere und Leinwand, vom gesponnenen oder zubereiteten Asbest und Amiant, unter dem Titel: charta asbestina, auch salamandra; linum asbestinum u. s. w. Es ist aber in der That kein gar zu großes Geschrey von diesen Naturkunststücken zu machen. Ein oder zweymal halten sie wohl zur Noth die (Feuer-) Probe aus, dann ist die Rarität verloren. Die Ursach ist die Zusammensetzung und Vermischung anderer Dinge, welche man nöthig hat, um den gestoßenen Asbest zusammen zu halten, daß er einem Papier ähnlich werde."

Darauf gibt er ein Rezept zur Bereitung von Asbestpapier aus Löschpapier und Asbest an; er erwähnt auch auf Grund anderer Berichte, wie zum Zwecke des Verspinnens der Asbest mit Öl erweicht und Flachs- und Hanffaden mit daruntergemischt werden. Wenn bei solchen Fabrikaten von einer hohen Beständigkeit gegenüber dem Feuer naturgemäß keine Rede sein kann, so sei an dieser Stelle gleich darauf hingewiesen, daß überhaupt die Feuerbeständigkeit des Asbestes cum grano salis zu verstehen ist. Denn bei hohen Temperaturen wandelt sich die Asbestfaser in ein mehr oder minder gesintertes Stäbchen um, welches sehr spröde und brüchig und ohne nennenswerte Festigkeit ist. Bei den hauptsächlich in Frage kommenden Serpentinasbesten verschwindet die Festigkeit der Faser sogar schon lange vor dem Sintern in dem Maße, wie das chemisch gebundene Wasser entweicht. So wird auch Kaiser KARL V., der ein Tischtuch von Asbest nach beendigter Mahlzeit zur Belustigung seiner Gäste ins Feuer geworfen und nachher unversehrt wieder herausgeholt haben soll, dieses Experiment ohne Enttäuschung nicht oft wiederholt haben. Von den russischen Asbestlagern im Ural steht fest, daß sie schon 1720 bekannt waren; ihre etwa 40 Jahre später von PETER DEM GROSSEN betriebene Verwertung blieb mangels genügender Anwendungsgebiete ohne Erfolg. Zur modernen industriellen Verwertung wurden die ersten Schritte etwa 1860 getan, indem eine englische Gesellschaft mit italienischem Asbest auf breiterer Grundlage dahingehende Versuche anstellte; die etwa gleichzeitig erfolgte Entdeckung von Asbestlagern in der Provinz Quebec regte zu weiteren Bemühungen an. Die rapide Entwicklung, welche diese Industrie seither genommen hat, liegt begründet in dem Erfolge, welchen zunächst die Anwendung des Asbestes zur Herstellung von Packungen und Dichtungsmaterial für das moderne Maschinenwesen gezeitigt hat. Bald wurden weitere umfangreiche Absatzgebiete erschlossen; das Feuerschutzwesen, die Gasglühlichtindustrie und die Elektrotechnik benötigen die mannigfaltigsten Asbesterzeugnisse, und als jüngstes wichtiges Glied in dieser Entwicklung ist die Asbestbauplatte zu nennen, welche berufen ist, mit dem Naturschiefer in Wettbewerb zu treten.

Gewinnung. Der Asbest zieht sich in Adern und schmalen Gängen durch den Serpentin, so daß seine Fasern immer annähernd senkrecht zur Kluftfläche stehen. Die Faserlänge kann daher nur höchstens gleich der Spaltbreite sein; meist ist sie kürzer, da sich auch innerhalb des Asbestes noch Reste des Gesteins, häufig von schieferiger Gestalt, finden. Nach Entfernung des oben aufliegenden Erdreiches liegen die Adern frei zutage. Um tiefer hinabzuarbeiten, wird das dichte Gestein gesprengt und der Asbest in steinigen Brocken erhalten. Das Material wird in die Asbestmühlen geschafft, wo die reineren Stücke durch Handarbeit, das minder reiche Material durch Maschinenarbeit vom anhaftenden Serpentin nach Möglichkeit befreit und eine Sortierung nach der Faserlänge vorgenommen wird. Ein beträchtliches Aufschließen der Faser ist in diesem Stadium der Arbeit im allgemeinen nicht erwünscht, da das gesamte Material zum Versand kommt und eine geöffnete Faser hierbei einen zu großen Raum beanspruchen würde. Gehandelt wird der durch Handarbeit gewonnene Asbest als Rohasbest (Crude Asbestos I und II), das Maschinenprodukt (mill stock) nach der Faserlänge als lange Spinnfaser (long spinning

fibre), kurze Spinnfaser (spinning fibre) und Pappenfaser (paper stock). Im Ural wird das ebenfalls durch Stempel oder Walzwerke gebrochene Rohmaterial schließlich mit Hilfe rotierender Siebe in 5 Sorten von etwa 0,5—4 *cm* Faserlänge geschieden. In manchen Mühlen wird ferner der beim Trennen der Faser vom tauben Gestein abfallende Sand durch Mahlen in Asbestic verwandelt, d. i. ein feines, leichtes, ganz kurzfaseriges Pulver, das vielfach zum Füllen der hohlen Wände an feuersicheren Schränken, als Zusatz zu feuerbeständigen Anstrichen, als Wandbewurf u. dgl. verwendet wird.

Zusammensetzung einiger typischer Asbestproben:

1. Canadischer Asbest (Danville)	
SiO_2	41,84 %
MgO	41,99 %
FeO und Fe_2O_3	2,23 %
H_2O	14,28 %

2. Sibirischer Asbest	
SiO_2	41,80 %
MgO	35,18 %
FeO und Fe_2O_3	6 63 %
H_2O	16,39 %

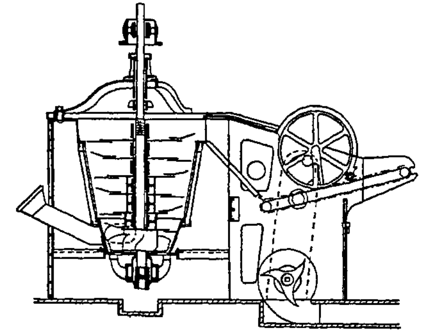
3. Hornblendeasbest	
SiO_2	54,60 %
MgO	27,85 %
Fe_2O_3	11,15 %
Al_2O_3	2,85 %
H_2O	3,55 %

4. Blauer Asbest (West-Griqualand)	
SiO_2	51,1 %
FeO	35,8 %
MgO	2,3 %
Na_2O	6,9 %
H_2O	3,9 %

Aufbereitung des Asbestes. Der von den Minen bezogene Asbest muß vor seiner weiteren Verarbeitung aufgeschlossen, d. h. von beigemengtem, an der Faser festhaftendem Gestein befreit und in eine lose, wollige Masse umgewandelt werden, Diese Aufbereitung erfolgt in 2 Stadien, indem zunächst durch Schlagen oder Quetschen eine Loslösung der Fasern voneinander und von dem Gestein und gleichzeitig eine Zerkleinerung des letzteren bewirkt wird; im zweiten Stadium erfolgt die räumliche Trennung der Fasern von den Gesteinstrümmern und die Umwandlung der vorher noch starren Faserbündel in eine zarte, weiche Masse.

Die erste Arbeit wird vielfach von Kollergängen mit Steinläufern verrichtet, welche durch ihre gleichzeitig quetschende und reibende Wirkung das taube Gestein zermalmen und die faserigen Teile auflockern. Doch erfordert die Operation große Aufmerksamkeit, da jede unnötige Beanspruchung des Gutes vermieden werden muß; es ist auch klar, daß besonders in steinreichen Asbesten bei dieser Vorbereitung eine Schädigung der Faser unvermeidlich ist. Die Läufer sind mit Abstreichern versehen, durch welche während des Mahlens das Gut gemischt und am Schlusse nach Öffnung einer in der Umrandung des Bodensteins vorgesehenen Klappe entfernt wird. An die Stelle des Kollerganges tritt namentlich für kurzfaseriges Material der leistungsfähigere Desintegrator, dem weiter die Aufgabe zufällt, allerlei Abfallprodukte der Asbestverarbeitung und andere Rohstoffe zu zerkleinern.

Für den zweiten Teil der Aufbereitung, die mechanische Entfernung des Staubes und die endgültige Aufschließung der Faser, diente früher ausschließlich der Opener, welcher nach dem Prinzip der Reißwölfe konstruiert ist und bei ziemlich beschränkter Leistungsfähigkeit gerade das wertvollste langfaserige Material durch Zerreißen sehr schädigte. An seine Stelle ist der sog. Vertikalöffner getreten, der in der Abb. 191 wiedergegeben ist. Der Apparat enthält einen hohlkegelförmigen Rost, in welchem eine senkrechte, mit Flügeln versehene Welle rotiert. Das in den Kegel unten eingeführte Material wird in Schraubenlinien emporgehoben und dabei ständig gegen die Rostfläche geschleudert, wobei der Sand und die kürzeste Faser durch die Spalten des Rostes hindurchgeschleudert werden. Die oben anlangende auf-


Abb. 191. Vertikalöffner.

geschlossene Faser fällt seitlich auf ein Transportlattentuch; zwischen diesem und dem darüber befindlichen Trommelsiebe tritt sie in zusammenhängender Schicht aus dem Apparat heraus. Der unten sichtbare Ventilator saugt an diesem Trommelsiebe feinen Staub u. dgl. ab.

Verarbeitung des Asbestes. Sie richtet sich nach der Faserlänge. Die langen Fasern werden der Spinnerei und Weberei zugeführt; der hierbei verbleibende Abfall wird zusammen mit der Pappenfaser hauptsächlich nach den Methoden der Papierbereitung verwertet; die allerkürzeste Faser dient im wesentlichen als Füllstoff und Isoliermittel für Wärme und Elektrizität.

Die Asbestspinnerei.

Sie erfolgt im wesentlichen nach der Methode der Baumwollspinnerei; doch bietet die Erzeugung dünner und gleichmäßiger Fäden dadurch gewisse Schwierigkeiten, daß die Asbestfaser kürzer als die Baumwollfaser ist und die Struktur glatter Stäbchen hat, während die Baumwolle infolge ihrer bandförmigen, vielfach gewundenen Gestalt für den Spinnprozeß viel geeigneter ist. Daher pflegt man zur Erleichterung des Verspinnens dem Asbest einen kleinen Zuschlag von Baumwollfaser zu geben.

In den Abb. 192 und 193 ist eine Doppelflorkrempel für Asbest mit Speiser und Florteiler dargestellt.

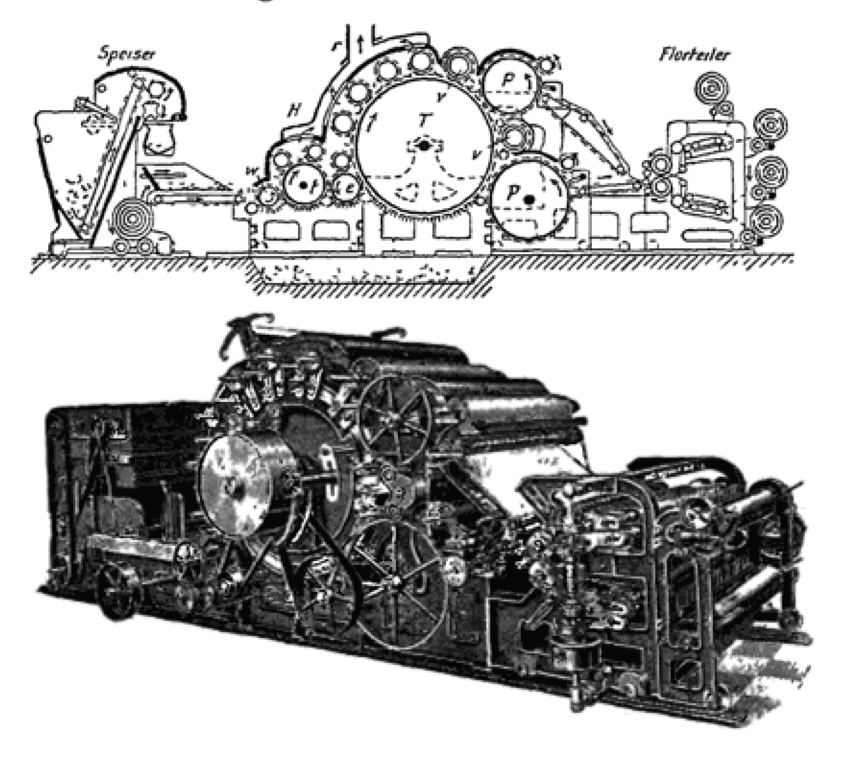


Abb. 192 und 193. Doppelflorkrempel mit Speiser und Florteiler.

In dem links befindlichen Speiser wird die lose Spinnfaser durch ein Nadeltuch ohne Ende nach oben geschafft, wobei ein auf und ab schwingender Kamm dafür sorgt, daß die Faserschicht auf dem Nadeltuch möglichst gleichmäßig ist. Oben werden die Flocken durch 2 Nadelwalzen vom Fördertuch abgestrichen und der mit einem Klappboden versehenen Schale einer Wage zugeführt. Sobald ein bestimmtes, einstellbares Gewicht in der Schale enthalten ist, wird der Antrieb des Nadeltuches automatisch abgestellt und die Schale nach unten entleert. Die Flocken fallen hierbei auf ein Lattentuch ohne Ende, auf welchem sie zu einem der Fortbewegung des Lattentuches entsprechenden Streifen zusammengeschoben werden. Ist der Wagschalenboden geschlossen, so beginnt die Füllung von neuem, doch setzt die Entleerung so lange aus, bis das Lattentuch mit den darauf noch liegenden

Fasern um eine bestimmte Strecke vorgerückt ist. Da jede Schalenfüllung auf einen stets gleich bleibenden Teil der Krempeloberfläche übernommen wird, hat man es in der Hand, durch die Veränderung der Schalenfüllung die Garnnummer einzustellen. Auf der unter dem Speiser sichtbaren Rolle ist ein dünner Watteflor aus Baumwolle aufgewickelt, der gleichzeitig mit der Asbestfaser der Krempel zugeführt werden kann.

Dann folgt die eigentliche Krempel mit der Haupttrommel *T*, welcher zur gleichmäßigen Verteilung der Faser über die ganze Breite der Vorreißer vorgeschaltet ist, bestehend aus der Vortrommel *t* nebst den darüber befindlichen Arbeiterwalzen, der Vorwalze *w* und der Übertragungswalze *e*. Die Aufgabe der Krempel ist es, das aufgelieferte Gut in einzelne Fasern zu zerlegen und diese in gleichmäßiger Schicht möglichst parallel zueinander zu lagern. Die dünne Faserschicht wird durch den Abnehmer *P* in Form eines zarten Flores von dem Kratzenbeschlag der Haupttrommel *T* abgenommen, wobei der vorgelagerte Läufer *v* zur Hebung der Fasern aus dem Kratzenbeschlage dient. In der vorliegenden Skizze werden durch den Abnehmer *P* nur die oberen Fasern als Flor abgenommen, während die tiefer im Kratzenbeschlag liegenden Fasern durch den nachfolgenden Abnehmer *p* mit vorgelagertem Läufer *v* als ein zweiter Flor gewonnen werden. Durch die Erzeugung dieser beiden Flore und ihre nachträgliche Wiedervereinigung durch Übereinanderlagerung wird eine größere Gleichmäßigkeit in der Schichtendicke und damit auch in dem herzustellenden Garn erzielt. Um bei dieser Umwandlung der Faserflocken in den zusammenhängenden Flor Sandkörnchen und schwerere Partikel zu entfernen, ist unter dem Vorreißer und der Haupttrommel ein Rost angeordnet, durch welchen die Verunreinigungen hindurchfallen; außerdem sind Vor- und Haupttrommel durch eine aufklappbare Haube abgedeckt, an welcher durch einen Ventilator der bei der Faserbearbeitung entwickelte Staub sowie kürzere Fasern abgesaugt werden.

Rechts in der Abbildung befindet sich der Florteiler, durch welchen der in der ganzen Arbeitsbreite der Maschine erhaltene Flor in 20–40 Längsstreifen zerlegt wird, je nach der Anzahl der herzustellenden Fäden; jeder Streifen wird durch seitliches Hin- und Herrollen (Nitscheln) gerundet und liefert so das Vorgarn, aus welchem durch Drehen und Strecken das Feingarn erhalten wird. Die Nummer eines Asbestgarnes wird angegeben durch diejenige Zahl von je 100 *m*, welche auf 1 *kg* gehen.

Verwendung. Asbestgarn dient namentlich zur Herstellung der Tragbügel an Glühstrümpfen für Gasbeleuchtung, zur Befestigung der Hängelicht-Glühstrümpfe an ihren Ringen, zur Anfertigung von Perlenbehängen für Beleuchtungskörper; dicke Asbestschnüre dienen vielfach zur Wärmeisolation. Die Fäden werden ferner in Webstühlen auf mancherlei Asbestgewebe verarbeitet, aus denen Kleidungsstücke, Feuerwehrschirme, Filter- und Preßtücher u. dgl. hergestellt werden. Viel Asbestgewebe dient auch zur Anfertigung von Theatervorhängen und feuersicheren Dekorationen, wobei zur Erhöhung der Zerreißfestigkeit vielfach Messingdrähte in die Kette eingezogen sind. Zu erwähnen sind ferner Asbestmatratzen, das sind Säcke aus Asbestgewebe, die mit loser Asbestfaser gefüllt sind und z. B. als Isoliermittel für Dampfkessel auf Schiffen, Lokomotiven u. s. w. dienen.

Besonders wichtig ist die Herstellung von Asbestpackungen, wobei aus Asbestfäden durch Flechten (Klöppeln) Schläuche erzeugt werden, deren Innenraum mit Asbest, Talkum oder Kieselgur angefüllt sein kann.

Werden die entstehenden Stränge durch heißes Öl, Schmelzen von Fett-, Paraffin-, Ceresinmischungen oder durch Kautschuklösungen gezogen, so entstehen die imprägnierten Packungen. In mannigfaltigster Ausführung werden die Asbestpackungen als Dichtungsmaterial im Apparate- und Maschinenbau benötigt, wo sie der vegetabilischen Faser an Widerstandsfähigkeit überlegen sind.

Die Fabrikation von Pappen und Bauplatten.

Sie umfaßt gleichzeitig auch die Herstellung des Asbestpapieres sowie der Asbestbauplatten und bedient sich derselben maschinellen Hilfsmittel wie die Papierfabrikation (s. Papier), wenn auch in einfacher Form. Als Rohmaterial dient der kurzfaserige Asbest, nachdem er durch Passieren des Kollerganges und Desintegrators aufgeschlossen ist, sowie der Abfall, welcher beim Öffnen, Spinnen und Weben erhalten ist und sich in den Staubkammern angesammelt hat.

Um Asbestpappen zu erzeugen, wird der Rohstoff unter Zusatz von Wasser im Holländer zu einem gleichmäßigen dicken Brei zerfasert, dem man gleich im Holländer etwas Klebstoff beimischt, um ein besseres Zusammenhaften der Fasern in der Pappe zu erzielen. Als Klebstoff wird meist das sog. Kollodin verwendet, welches z. B. aus 20 *kg* Kartoffelmehl, etwa 80 *kg* Wasser und 5 *kg* Natronlauge

(36° *Bé*) in einer Knetmaschine bereitet wird. Auf 100 *kg* Pappenfaser werden etwa 30 *kg* dieses Bindemittels benutzt. Ist die Faser genügend fein, so wird der Inhalt des Holländers unter Verdünnung mit Wasser in den Rührbottich gespült, von wo aus er durch Schöpfräder den Pappenmaschinen zugeführt wird. Die Umwandlung der losen Faser in Pappe erfolgt bekanntlich dadurch, daß aus dem stark mit Wasser verdünnten Stoff auf einem Siebe oder Filze durch Ablaufenlassen und Absaugen des Wassers ein dünner zusammenhängender Flor kontinuierlich erzeugt wird, der so lange auf einer Walze (Formatwalze) aufgewickelt wird, bis die so entstehende Pappe die gewünschte Stärke angenommen hat. Dies wird angezeigt durch ein kleines Läutewerk, welches auf die jeweilige Pappenstärke eingestellt wird. Mit Hilfe eines Messers oder einer Schnur, die in einer quer über die Walze laufenden Nut liegt, wird nun die Pappe aufgerissen und durch Arbeiter von der rotierenden Walze abgenommen, worauf die Aufwicklung des Flores von neuem beginnt. Man wendet hierfür sowohl Langsieb- wie Rundsiebmaschinen, letztere meist mit 2—3 Zylindern, an. Die von den Walzen abgenommenen Pappen werden zwischen Preßtüchern übereinander gestapelt und kommen unter Zwischenschaltung starker Zinkplatten alsdann in eine hydraulische Presse, wo unter einem Drucke von 15—25 kg/cm^2 ein großer Teil des Wassers entfernt wird. Nach dem Pressen besitzen die Pappen genügende Festigkeit, um zum Trocknen in mäßig warmen Kammern oder Kanälen aufgehängt zu werden. Die getrocknete Pappe wird durch ein Satinierwalzwerk geglättet und zum Schlusse auf die gewünschte Größe zugeschnitten. Der Abfall wandert in die Holländer zurück. Zur Aufhellung der Farbe setzt man dem Asbest meist etwas weißen Ton (China clay) hinzu. In ähnlicher Weise stellt man Asbest-Kieselgur-Pappen her, indem man den Holländer beispielsweise mit 100 *kg* Asbest, 100 *kg* Kieselgur und 30 *kg* Kollodin beschickt.

Asbestpapier wird in kontinuierlicher Bahn mit Hilfe der Rundsiebmaschine hergestellt. Die auf den Rundsieben erzeugten Flore werden auf dem Filze zu einer ununterbrochenen Bahn von genügender Stärke übereinander gegautscht; die Bahn wird um einen oder mehrere mit Dampf beheizte Trockenzylinder herumgeführt, durch Längsschneider auf die gewünschte Breite gebracht und gleich aufgerollt.

Asbestpappe und Asbestpapier werden hauptsächlich auf Dichtungsringe und Formstücke, Asbestschalen, Kochteller u. s. w. verarbeitet. Die Herstellung erfolgt teils durch Ausstanzen oder Schneiden aus der fertigen Pappe, teils durch Pressen und Formen der mit Wasser geweichten Pappe.

Unter den Asbestbauplatten sind zwei voneinander grundverschiedene Erzeugnisse zu verstehen: Der Asbestschiefer und der Asbestzementschiefer. Der Asbestschiefer hat sich allmählich entwickelt aus den Superatorplatten des Ungarn NAGEL (*D. R. P.* 19808), welcher einen dicken Teig aus geholländertem Asbest und Zinkoxyd auf ein Eisendrahtnetz aufwalzte und dann mit einer *konz.* Chlorzinklösung imprägnierte, wodurch die Erhärtung herbeigeführt wurde. Heute stellt man die Asbestschiefer in folgender Weise dar: Guter Pappenasbest wird geholländert und hierauf im Holländer mit dem gleichen Gewicht gebrannten Magnesits gleichmäßig gemischt. Die Mischung wird in ähnlicher Weise wie bei der Pappenfabrikation über die Rührbütte auf der Rundsieb- (ev. auch Langsieb-) Maschine verarbeitet. Unmittelbar, bevor die einzelnen Flore auf der Formatwalze aufgewickelt werden, werden sie mit einer *konz.* Chlorzinklösung (etwa 50° *Bé*) imprägniert. Zu diesem Zwecke wird kurz vor der Formatwalze quer über dem Filze ein schmaler Kasten angeordnet, in welchen aus einem Hochbehälter, durch Hahn regulierbar, die Chlorzinklösung einfließt. Die Übertragung der Lösung aus dem Kasten auf den Flor erfolgt durch eine rotierende Walzenbürste, welche unten in die Lösung eintaucht. Sobald die auf der Formatwalze aufgewickelten Flore die gewünschte Dicke angenommen haben, werden die Pappen in üblicher Weise

abgenommen und zwischen Preßtüchern aufgestapelt, um in ähnlicher Weise wie die gewöhnlichen Pappen auf etwa 25 *kg/cm*² hydraulisch gepreßt zu werden. Man läßt sie einige Zeit unter diesem Drucke; durch die zwischen der Magnesia und dem Chlorzink sich abspielende Umsetzung tritt eine Erwärmung ein, welche die Erhärtung der Platten beschleunigt. Beim Herausnehmen aus der Presse sind die Platten bereits hart; man legt sie übereinander und überläßt sie einen Tag sich selbst, um den Erhärtungsvorgang, begünstigt durch die den Platten noch innewohnende Wärme, ungestört zu Ende laufen zu lassen. In diesem Zustand sind die Platten jedoch nicht wasserdicht; das in dem Bindemittel enthaltene Chlorzink bzw. das durch Umsetzung daraus entstandene Chlormagnesium zieht infolge seiner hygroskopischen Eigenschaften Feuchtigkeit an und verteilt sie durch die ganze Platte hindurch; wollte man aber die hygroskopischen Salze durch Wässern entfernen, so würde in demselben Grade die Festigkeit des Bindemittels aufgehoben werden. Man hilft sich in der Weise, daß man die Platten mit einem wasserabstoßenden Überzug versieht, indem man sie nacheinander in ein Seifenbad und in eine Lösung von schwefelsaurer Tonerde einhängt. Hiernach werden die Platten getrocknet, durch Satinieren geglättet und zugeschnitten. So hergestellte Asbestschieferplatten sind auch bei der Verwendung im Freien längere Zeit wasserdicht; sobald aber der wasserabstoßende Überzug, der sich nur in den äußersten Schichten der Platte befindet, durch Wind und Wetter gelitten hat, hört die Wasserdichtigkeit auf; durch den Regen wird das in den Platten enthaltene Bindemittel immer mürber und lockerer, so daß bei starker Beanspruchung eine solche Platte schließlich vollständig zerfällt. Im Innenbau aber, überhaupt dort, wo sie vor dauernder Berührung mit Wasser geschützt sind, haben sich derartige Asbestschieferplatten, auch wenn sie nicht mit dem wasserabstoßenden Überzug versehen sind, sehr bewährt. Und das verdanken sie einer Reihe guter Eigenschaften; so sind sie verhältnismäßig sehr leicht, indem ihr Raumgewicht nur wenig über 1 liegt; trotz ihrer Festigkeit lassen sie sich leicht nageln, sägen, hobeln, fräsen; sie sind nicht feuergefährlich, da sie nichts Brennbares enthalten. Durch Zusatz mineralischer Farbkörper zur Holländerbeschickung lassen sie sich beliebig färben; neben weißen Schieferplatten werden namentlich graue, rote und grüne erzeugt.

Diesen älteren Bauplatten an Haltbarkeit bei weitem überlegen ist der Asbestzementschiefer, in welchem der Portlandzement als Bindemittel für die Asbestfasern dient. Er wird nach einer Erfindung von HATSCHEK (*D. R. P.* 162 329, abgelaufen) hergestellt, indem der aus Asbest bereitete Faserbrei im Holländer mit großen Mengen Portlandzement innig durchmischt und das Ganze zu Pappen verarbeitet wird, worauf diese einer starken Pressung unterworfen werden. Zur Herstellung geht man zweckmäßig von russischer Pappenfaser aus, welche wegen ihrer höheren Ergiebigkeit und Festigkeit trotz eines etwas höheren Preises für diesen Zweck der canadischen Faser vorzuziehen ist. Es werden etwa 70 *kg* russischer Asbest im Holländer gemahlen und nach genügender Zerfeinerung mit 350—400 *kg* langsam bindenden Portlandzements gemischt. Trotz des Mißverhältnisses zwischen Faser und Zementpulver läßt sich die Mischung auf der Lang- oder Rundsiebmaschine zu Pappen formen, welche möglichst bald nach der Abnahme von der Formatwalze einer hydraulischen Pressung unterworfen werden. Je höher der Preßdruck ist, umso dichter und fester werden die Platten; besonders hoch ist der Druck für die zur Dachbedeckung bestimmten Platten. Diese werden im Format 30×30 bis 40×40 *cm* aus den Pappen geschnitten unter Zwischenlegung glatter, geölter Stahlbleche zu Stößen geschichtet und auf Preßwagen zwischen die Druckflächen der hydraulischen Presse eingefahren, wo sie einem Druck von etwa 200 *kg/cm*² ausgesetzt werden. Die ursprünglich etwa 5 *mm* dicken Platten verringern ihre Stärke hierbei auf etwa 3—4 *mm*. Die Stöße kommen, ohne auseinandergenommen zu werden, in die Abbindekammer, wo sie, zu mehreren übereinandergeschichtet,

einige Zeit (bis zu etwa 48^h) lagern; dabei spielt sich der Abbindeprozeß ab, der durch die frei werdende Reaktionswärme beschleunigt wird. Erst nach diesem Reifen der Platten werden die Stöße auseinandergenommen; die Stahlbleche werden maschinell gereinigt und frisch geölt, um von neuem verwendet zu werden; die Asbestplatten werden auf genaues Format gebracht, mit Lochung und sonstiger Zurichtung versehen und dann in feucht gehaltenen Lagerräumen zu hohen Stößen geschichtet, damit hier der Zement in 1–2 Monaten völlig erhärtet. Darnach gelangen sie in Trockenkammern, wo sie so geschichtet werden, daß die Luft gleichmäßig von beiden Seiten Zutritt hat.

Während der Dauer der HATSCHEK-Patente ist eine große Zahl ähnlicher Arbeitsweisen ausgebildet worden, von denen das OESTERHELD-Verfahren erwähnt sei. Hier wird der Asbest allein im Holländer aufbereitet und der Zement erst später durch eine Streuvorrichtung auf die Asbestbahn kurz vor dem Aufwickeln aufgetragen.

Derartige Platten, welche z. B. unter dem Namen Eternitschiefer, Fulgurit, Ternolitschiefer u. s. w. in den Handel kommen, dienen vorzugsweise als Ersatz des Naturschiefers zum Belegen von Dächern und Verkleiden von Außenwänden. Sind sie nicht gründlich erhärtet, so werfen sie sich unter dem Einfluß der einseitigen Bestrahlung und Erwärmung durch die Sonne. Ist aber der Erhärtungsprozeß sachgemäß durchgeführt, so stellen die Platten ein vorzügliches Baumaterial von hoher Festigkeit, Dichtigkeit und Dauerhaftigkeit bei verhältnismäßiger Leichtigkeit dar, welches der Beanspruchung durch Wind und Wetter dauernd gewachsen ist. Seine Zugfestigkeit beträgt etwa 4,2 kg/mm^2, die Biegungsfestigkeit etwa 10 kg/mm^2. Mit dem Sinken des Preßdruckes werden die Platten poröser, durchlässiger für Wasser und verlieren an Festigkeit. Derartige Platten können dafür aber in größeren Formaten dargestellt werden und sind für die Innenverkleidung durchaus geeignet. Auch der Asbestzementschiefer kann durch Zusatz von Mineralfarben zur Holländermischung gefärbt werden. Die Abwässer dieser Pappen- und Plattenfabrikation passieren vor dem Verlassen der Fabrik Klärbassins, in denen sich die mitgeführten Fasern und sonstigen schweren Partikel als Schlamm zu Boden setzen.

Im Anhang zu den Bauplatten sind hier noch die Hochdruckdichtungsplatten oder „It-Platten" anzuführen, welche aus gut aufgeschlossener Asbestfaser und bester Kautschuklösung neben etwaigen anderen Zusätzen, wie Schwefel, färbenden Stoffen u. s. w., durch Walzen auf dem sog. „It-Walzwerk" hergestellt werden; Näheres hierüber vgl. unter Kautschuk.

Sonstige Anwendungsgebiete des Asbestes.

Soweit die manigfaltige Verwendung des Asbestes im Laboratorium in Betracht kommt (zum Filtrieren in Gooch-Tiegeln, in der Elementaranalyse, als Träger für Kontaktstoffe u. s. w.), sei nur daran erinnert, daß der hauptsächlich in Frage kommende Serpentinasbest Krystallwasser enthält, das erst durch kräftiges Glühen entfernt wird, und daß er weiter durch Säuren, selbst verdünnte organische, angegriffen wird. Für Zwecke der anorganischen Analyse wird der Asbest daher zweckmäßig durch Kochen mit Salz- oder Schwefelsäure vollständig zersetzt, so daß nur die in Faserform zurückbleibende Kieselsäure tatsächlich benutzt wird. Man vergesse nicht, diese durch Glühen vom chemisch gebundenen Wasser und anhaftender organischer Substanz zu befreien.

Gemäß *D. R. P.* 201 862 (erloschen) ist der durch Säuren zersetzte Asbest als Reinigungs-, Putz- und Poliermittel geeignet. Beim trockenen Aufbürsten des faserigen Materials, besonders auf angelaufene Edelmetalle, werden die Bestandteile der Anlaufschicht von ihm aufgenommen und festgehalten, so daß das Mittel besonders zum trockenen Reinigen und Polieren von Metallstickereien auf Stoffen geeignet ist.

Nicht unbedeutende Mengen Asbest dienen als Bier- und Weinfilterfaser. In Betracht kommt hierfür ein möglichst reines, leichtes, wenn auch kurzes Fasermaterial, welches beim Eintragen in die zu klärenden Flüssigkeiten die feinen Trübstoffe an sich zieht und zu Boden reißt. Auch hierbei ist auf die Angreifbarkeit des Asbestes durch schwache organische Säuren Rücksicht zu nehmen, indem man nötigenfalls den Asbest vorher mit verdünnter Salzsäure behandelt, um das Eisenoxyd und andere basische Bestandteile herauszulösen, zu ihrer Entfernung das Material auf der Maschine zu Pappen formt und letztere in einer Exzelsiormühle auf die gewünschte Feinheit mahlt. Unter Umständen aber kann auch die dem Asbest stets anhaftende organische Substanz den Geschmack der zu reinigenden Flüssigkeit nachteilig beeinflussen.

Von Bedeutung sind ferner die Asbest-Isolierkompositionen, welche zur Umkleidung von Dampfrohren zwecks Verhütung der Wärmeausstrahlung dienen. Derartige Mischungen müssen sich in angefeuchtetem Zustande möglichst bequem auf die Rohre auftragen lassen, sehr leicht und von lauter feinen Poren durchsetzt sein, da die in diesen Poren stagnierende Luft die beste Wärmeisolation gewährt. Ein Hauptbestandteil dieser Kompositionen bildet daher die Kieselgur, statt ihrer auch Korkpulver; Asbestfaser, Kuhhaare, zerfasertes Papier dienen zum Zusammenhalten des Pulvers; endlich werden Dextrin, Gips, hochplastischer Ton bzw. Lehm oder ähnliche Stoffe als Bindemittel hinzugesetzt.

Zur Verwertung aller sonst nicht weiter nutzbaren Abfälle dient der Asbestmörtel. Der Schlamm aus den Klärbassins der Pappen- und Schieferfabrikation, die sonstigen Abfälle der letztgenannten, die steinigen Rückstände aus dem Öffner, alle diese Materialien werden durch Passieren einer Schleudermühle zerkleinert und unmittelbar vor der Verwendung etwa mit dem gleichen Gewicht Zement und der nötigen Menge Wasser zu einem dicken Brei angemacht, der nach Art des Rabitzputzes auf ein aufgespanntes Drahtgewebe aufgetragen wird.

Ein Erzeugnis von mikroskopisch kurzer Faser ist das Asbestmehl, das im Handel auch als Asbestic, Asbestine, Asbestpulver bezeichnet wird und gewöhnlich durch Mahlen des Hornblendeasbestes (s. S. 629) erhalten wird. Neuerdings wird unter dem Namen Mikroasbest ein solcher im österreichischen Burgenlande bei Rechnitz auftretender Hornblendeasbest verwertet, indem das Rohgestein vermahlen und das Mahlgut gewaschen und geschlämmt wird. Mikroasbest ist ein gleichmäßiges, blaßgrünes bis weißes Pulver von 0,14 *mm* Feinheit, $D = 2{,}6$ und durchschnittlich von folgender Zusammensetzung:

SiO_2	51,08–49,88%	MgO	21,92–23,76%
Al_2O_3	5,32– 4,72%	H_2O (bis 120°)	0,32– 0,47%
CaO	13,96–15,18%	Glühverlust	3,12– 2,45%

Das Produkt sintert bei 1400–1500°; es fühlt sich fettig an und zeigt unter dem Mikroskop faserige Struktur mit eigentümlichen Hohlräumen, die die Ursache für die starke Saugfähigkeit und Adhäsion sind. Es ist feuer- und wetterbeständig, säure- und alkalifest, ein schlechter Leiter für Wärme und Elektrizität.

Verwendung findet das Erzeugnis in der Bauindustrie (Leichtstein, Fußbodenbelag, Schall-, Wärme- und Wasserisolation, Beimengung zu Steinholz zwecks Erhöhung der Zug- und Druckfestigkeit u. s. w.), in der chemischen Industrie als Füllstoff- und Farbträger, besonders für flamm-, wetter- und säurefeste Farben, als Deckfarbe (Deckkraft ähnlich der des gefällten Barytes), in der Gummiindustrie, Papierindustrie (Löschpapier, Matrizenpappe), Metallgießerei für „Fertigguß" (Mikro-Asbest-Gips-Mischung), als Filtermaterial für Gase, zur Isolierung von Trocken- und Zündkammern. Die sog. Asbestfarben sind Mischungen von Asbestmehl mit Wasserglas, Ton und Erdfarben (vgl. *Chem.-Ztg.* **1924**, Nr. 38; **1927**, Nr. 57; Die Farbe **1926**, Nr. 19; *Gummi-Ztg.* **1927**, Nr. 30).

Untersuchung. Für die *Wertbestimmung der Asbeste* kommt es hauptsächlich darauf an, ihren Gehalt an Fasern und deren Qualität festzustellen. Die allgemeine chemische Analyse gibt hierfür keinen Anhalt, zumal die der Faser beigemengten Gesteinsreste die gleiche oder eine sehr ähnliche Zusammensetzung haben.

Zur Untersuchung wird der Asbest, sofern er noch stückig ist, durch Passieren eines Kollerganges oder einer Schlagmühle (Desintegrator) aufgeschlossen und dann einem Siebprozeß unterworfen. Der hierzu erforderliche Apparat kann aus einem Kasten mit drei flachen, übereinander befindlichen Einsätzen bestehen; der unterste von ihnen hat einen festen Boden; der mittlere hat als

Boden z. B. ein 1-*mm*-Drahtsieb, der oberste ein solches von z. B. 5 *mm* Maschenweite. Der aufgeschlossene Asbest wird in den obersten Einsatz getan; hiernach wird der Kasten durch einen Deckel geschlossen und nun in eine hin und her gehende, aber gleichzeitig auch auf- und abwärts gerichtete Bewegung versetzt. Dadurch wird die Faser hin und her, aber auch auf und ab geworfen, und es vollzieht sich ein Siebprozeß, bei dem die lange Faser im obersten Einsatz, die kurze im zweiten und der Staub im dritten Einsatz sich sammelt. Gröbere Steine, die das 1-*mm*-Sieb nicht passieren können, werden bei der kurzen Faser bleiben, sind aber hier leicht erkennbar.

Der relative Gehalt an Steinen in der losen Faser kann geprüft werden, indem gleiche Gewichtsmengen der betreffenden Proben in gleich dimensionierten Meßzylindern mit Wasser gut geschüttelt werden, worauf man absitzen läßt und z. B. von Minute zu Minute abliest, welchen Raum der Asbest einnimmt. Dieser Raum wird umso kleiner sein, je größer der Gehalt an Steinen ist.

Die Untersuchung der Asbesterzeugnisse, wie Garne, Pappe, Papier, Schieferplatten, wird namentlich Festigkeitsprüfungen umfassen, z. B. Zerreißfestigkeit, Biege- oder Knickproben, Bruchfestigkeit, bei den Schiefern auch Wasserdichtigkeit. Daneben ist auf Fremdstoffe, wie Baumwolle, Ton, Talkum, Kieselgur u. s. w., Rücksicht zu nehmen. Auch hierbei werden physikalische Methoden (mikroskopische Prüfung, Aufschlämmen in Wasser) wertvolle Dienste zur Kennzeichnung der Erzeugnisse leisten.

Statistisches. Nachstehende Tabelle zeigt die Asbestgewinnung der wichtigsten Erzeugungsländer in Tonnen zu 1000 *kg* (nach BAUSCH, *Ztschr. angew. Chem.* **1927**, 569):

Erzeugungsland	1913	1919	1923	1924	1925
Canada	118 361	136 669	206 680	201 557	232 143
Südrhodesien	259	8 744	18 182	23 340	13 018
Südafrikanische Union .	859	3 582	7 488	6 465	4 085
Cypern	1 168	1 331	1 556	3 917	—
Rußland	17 218	4 032	5 400	8 100	10 000
Vereinigte Staaten . . .	982	1 036	277	268	—
Italien	172	96	—	1 210	—

Über die deutsche Asbesteinfuhr liegen leider nur Vorkriegsdaten vor. So wurden z. B. 1911 12 334 *t* und 1912 14 790 *t* im Werte von 3,8 bzw. 4,6 Million. M. eingeführt.

Literatur: VENERAND, Asbest und Feuerschutz. Hartleben. Wien, Pest, Leipzig. — SCHOELLMANN, Das Ganze der Asbestverarbeitung. Union, Deutsche Verlagsgesellschaft, Zweigniederlassung Berlin 1925. — CIRKEL, Chrysotile asbestos. 2. Aufl., Ottawa 1910, Govern. Print. Bur. — ROHN, Die Spinnerei in technologischer Darstellung. Jul. Springer, Berlin 1910. — JONES, Asbestos and Asbestic. London 1897. — SPONAR, Das Mineralgespinst Asbest. *Kunststoffe* I. (**1911**), 245, 285, 308. — WENIGER, Die Asbestzementschiefer-Fabrikation. 2. Aufl. M. Krayn, Berlin 1926. — SCHRADER, Säurebeständige Asbestfabrikate für die chemische Industrie. *Chem.-Ztg.* **1897**, 285. — VAN DER BELLEN, Über die Bildung von Asbest auf mechanischem Wege. *Chem.-Ztg.* **1900**, 284; Beiträge zur Kenntnis des Asbestes. *Chem.-Ztg.* **1900**, 392. — REIDEMEISTER, Über sog. Asbest. *Chem.-Ztg* **1900**, 537; Die canadische Asbestindustrie. *Chem.-Ztg.* **1906**, 767. — SCHULZ, Asbest in der Kriegswirtschaft. Technik und Wirtschaft (Januarheft 1920, 28.); Asbestzementschiefer. *Verh. Ver. Bef. Gew.* **1917**, H. 3. — KALLAUNER, Asbestzementwaren-Erzeugung in der Tschechoslowakei: Zement und Zementverarbeitung 1927. S. 464. — DAMMER-TIETZE, Nutzbare Mineralien. Enke, Stuttgart 1914, Neuauflage 1927/28.

F. Spitzer.

Asferryl (C. SORGER, Frankfurt a. M.) ist das Eisensalz einer komplexen Arsenweinsäure. Die Darstellung erfolgt gemäß *D. R. P.* 208 711 wahrscheinlich derart, daß eine Lösung von Natriumarsenat und Natriumtartrat mit Ferrosulfat gefällt wird. Grünlichgelbes, lichtempfindliches Pulver mit 18% *Fe* und 23% *As*. Verhältnismäßig ungiftiges Arsen-Eisen-Präparat. *Dohrn.*

l-Asparagin, $\begin{matrix} CH_2 \cdot CO \cdot NH_2 \\ | \\ NH_2 \cdot CH \cdot CO_2H \end{matrix} + H_2O$, kommt im Spargel vor; es bildet große, glänzende, linkshemiedrische, rhombische Krystalle von fadem, widerlich kühlendem Geschmack. *Schmelzp.* im geschlossenen Rohr 226—227° (Zers.); $D\,^{14,8}_{4}$ 1,543. Die Substanz dreht das polarisierte Licht in rein wässeriger oder alkalischer Lösung links, in saurer rechts. Sie ist in heißem Wasser ziemlich, in Alkohol und Äther nicht leicht löslich.

Zur Darstellung wird der Saft von Schwarzwurzeln, Keimlingen von Wicken, Erbsen oder Bohnen aufgekocht, filtriert und eingedampft. Die Verbindung wird durch Quecksilbernitrat gefällt (R. PIRIA, *A.* **68**, 343 [1848]; F. v. GORUP-BESANEZ, *A.* **125**, 291 [1863]; E. SCHULZE, *B.* **15**, 2855 [1822]).

Asparagin gilt als „Eiweißsparer" bei der Ernährung des tierischen Körpers, ohne das Eiweiß ersetzen zu können.

Geringfügige Anwendung gegen Gicht und Herzwassersucht. Die Quecksilberverbindung $Hg(C_4H_7O_3N_2)_2$, erhalten durch Auflösen von Quecksilberoxyd in Asparaginlösung, wurde zur Behandlung der Syphilis empfohlen. *G. Cohn.*

Asphalt ist der griechische Ausdruck für Erdpech und ist später für solche Bitumina angewendet worden, die, natürlich vorkommend, schwarz, brennbar und schmelzbar sind. Im Laufe der Zeit hat sich der Begriff erweitert und ist auch für solche Materialien gebraucht worden, die ähnliche Bedingungen erfüllen, auch wenn sie künstlich hergestellt wurden, wie z. B. Steinkohlenpech. Umgekehrt ist oft auch Asphalt als Pech bezeichnet worden. Um dieser Unklarheit ein Ende zu machen, strebte man eine internationale Nomenklatur an. Beifolgend sei das von der deutschen Asphaltkommission des Vereins deutscher Chemiker aufgestellte Nomenklaturschema wiedergegeben, das sich im wesentlichen an die von anderen Ländern, wie Nordamerika als dem Hauptasphalterzeuger und -verbraucher, angenommenen anschließt.

Bitumina und verwandte Stoffe[1].

A. Bitumina
(in der Natur vorgebildet).

I. Bitumina, größtenteils verseifbar.
Sapropelwachs, Montanwachs fossile Harze.

II. Bitumina, größtenteils unverseifbar.

- *a)* Ozokerit und Ozokeritgesteine
- *b)* Erdöle, Erdöldestillate und Erdöldestillationsrückstände
  - flüssig
  - halbflüssig
  - fest, schmelzbar
  - flüssig, halbflüssig: Erdöle
    - paraffinisch
    - paraffinisch-asphaltisch
    - asphaltisch
  - halbflüssig, fest, schmelzbar: Erdöldestillationsrückstände
    - paraffinisch
    - paraffinisch-asphaltisch
    - asphaltisch (Erdölasphalt)
- *c)* Asphalte
  - 1. Asphaltite
  - 2. Natürl. Asphalte
  - 3. Asphaltgesteine

B. Verwandte Stoffe.

I. Teere und Peche
(künstlich durch destruktive Destillation organischer Naturstoffe gewonnen).

a) Teere.

1. Holzteer aus Laubholz und Nadelholz:
   α) Absetzteere,
   β) Blasenteere;
2. Torfteer;
3. Braunkohlenteer:
   α) Schwelteer,
   β) Generatorteer,
   γ) Braunkohlenurteer;
4. Schieferteer;
5. Steinkohlenteer:
   α) Gasanstaltsteer,
   β) Kokereiteer,
   γ) Hochofenteer,
   δ) Steinkohlenurteer;
6. Ölgas- und Wassergasteer;
7. Fett-Teer;
8. Knochenteer.

b) Peche.

1. Destillationsrückstände aus den Teeren 1.—8.;
2. Carbol- und Naphtholpech;
3. Harzpech;
4. Montanpech.

Bemerkung: Die Destillate der Teere heißen Teeröle, die Destillationsrückstände Teerpeche; die Ursprungsbezeichnungen sind hinzuzufügen.

Zähflüssige Destillationsrückstände, direkt oder durch Wiederbelebung gewonnen, heißen destillierte oder präparierte Teere.

II. Raffinationsrückstände
(durch chemische Behandlung der unter A und B I angeführten Stoffe entstanden).

Säureharze aller Art.

Der Asphalt ist schon seit langen Zeiten bekannt, u. zw. nicht nur seinem Vorkommen, sondern auch seiner technischen Verwendung nach. Schon in der Bibel wird angeführt, daß beim babylonischen Turmbau Asphalt als Bindemittel verwendet worden ist; ebenso beschreiben HERODOT und PLINIUS die Gewinnung und Verwendung von Asphalt, und der Name findet sich schon bei ARISTOTELES.

[1] Aus Teer **1927**, 213.

Asphalt selbst ist weitverbreitet auf der Erde, wenn er sich auch selten rein in großen Mengen auf einmal vorfindet. Am meisten verbreitet ist er als bituminöser Kalkstein, d. h. Kalkstein, der mit geringen oder größeren Mengen Asphalt imprägniert ist, wie er auch zum Bau von Asphaltstraßen verwendet wird. Solche Vorkommen befinden sich in Italien, Schweiz, Frankreich, Deutschland, Nordamerika und an vielen anderen Stellen mehr. Beifolgend ist die Zusammensetzung solcher Gesteine wiedergegeben.

Eigenschaften von Asphaltgesteinen nach HERRMANN.

	Frische Sizilianer Asphalte von 1925			Frische mittelitalienische Asphalte von 1925			Val de Travers 1925
	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	Nr. 6	Nr. 7
Gehalt an löslichem Bitumen in *Gew.-%*	8,11	8,88	10,80	8,90	9,27	10,62	7,66
„ „ „ „ „ *Raum-%*	18,90	20,40	24,50	21,20	21,90	24,70	18,10
„ „ unlöslichem Bitumen in *Gew.-%*	0,61	0,89	0,96	0,57	0,40	0,40	0,18
„ „ $CaCO_3$ in *Gew.-%*	85,32	85,20	82,50	87,50	86,00	85,80	90,40
„ „ $MgCO_3$ „ „	1,09	0,80	0,82	0,46	1,48	0,29	0,07
„ „ Ton „ „	4,28	3,34	4,07	1,77	1,63	1,36	0,96
„ „ Gips „ „	0,35	0,41	0,58	0,58	0,69	0,55	0,23
„ „ Pyrit „ „	0,24	0,18	0,23	0,06	0,03	0,10	0,16
„ „ freier Kieselsäure, Sand in *Gew.-%*	0,00	0,29	0,00	0,24	0,61	0,88	0,00
Summe	100,00	99,99	99,96	100,08	100,11	100,00	99,66
Eigenschaften des löslichen Bitumens.							
Spez. Gew. bei 20°	0,9531	1,0220	1,0201	1,043	1,071	1,056	1,0345
Schmelzp. in Graden	27	26	26	59	57	53	39,5
Tropfpunkt in Graden	50	48	47	81	77	74	61
Erstarrungspunkt in Graden	−20	−20	−20	−6	−8	−8	−19
Fadenlänge in Zentimetern	18	18	18	18	18	18	18
Penetration bei 25° (in Graden)	204	213,8	235	11	11	20	44
Schwefelgehalt in Prozenten	4,14	3,94	4,21	8,26	7,34	7,87	1,10

In wesentlich reinerem Zustande kommt der Asphalt auf der Insel Trinidad, in Venezuela, in Cuba, Californien und in der Türkei vor. Während beim Asphaltgestein die anorganischen Bestandteile ihrer Menge nach überwiegen, bestehen die zuletzt genannten Asphaltvorkommen zum großen Teil aus Asphalt mit nur geringen Beimischungen. Es finden sich sogar natürliche Asphalte, die fast frei von anorganischen Bestandteilen sind. Schließlich findet er sich noch in mehr oder weniger dickflüssiger Form als Maltha (Bergteer) oder flüssiger Asphalt und bildet als solcher gewissermaßen schon einen Übergang zum Erdöl, dem er unserer jetzigen Kenntnis nach ja seinen Ursprung verdankt.



Abb. 194. Gewinnung von Trinidad-Asphalt.

Es seien zunächst kurz einige der hauptsächlichsten Asphaltvorkommen beschrieben. Das größte z. Z. bekannte Vorkommen von natürlichem Asphalt dürfte wohl das von Trinidad sein. Hier findet sich in der Nähe der Ortschaft La Brea auf einer kleinen Halbinsel, nicht weit vom Seeufer entfernt, ein regelrechter See von Asphalt, etwa 40 *ha* groß und von außerordentlicher Tiefe. Das

Material besteht aus etwa 40% Asphalt und etwa je 30% Wasser und Mineralbestandteilen. Es bildet z. Z. die ergiebigste Quelle für Asphalt, und jährlich werden z. Z. über 200000 *t* dort gefördert, das ist mehr, als von allen anderen Asphaltvorkommen zusammengenommen. Das Material wird durch Hacken direkt von der Oberfläche gewonnen, wird in unregelmäßig geformten Blöcken dann in Kabelbahnwagen geladen (Abb. 194), die sich direkt in die Transportschiffe entleeren. Es wird am Verbrauchsorte dann durch Raffination gereinigt. Die Raffinierung besteht in einem Aufschmelzen des Materials und Verjagen des anhängenden Wassers. Es entsteht dann ein Produkt, das ziemlich konstant 56% Bitumen enthält. Ein weiteres bedeutendes Vorkommen findet sich nicht weit von der Insel Trinidad, im gegenüberliegenden Venezuela bei der Ortschaft Guanoko. Es bildet den Bermudezsee. Hier quillt der flüssige Asphalt ständig aus Quellen und Kratern (Abb. 195) und verdickt an der Luft. Der Bermudez-Asphalt ist weicher als der Trinidad-Asphalt und wesentlich reiner. Sein Bitumengehalt beträgt 90 bis 95%. Ähnliche, wenn auch nicht so bedeutende Vorkommen von ziemlich reinem Asphalt sind in Mexiko an verschiedenen Orten festgestellt worden, ebenso in Californien bei La Patera. Ein weiteres Vorkommen findet sich in Cuba in der Nähe von Matanzas. Sehr reines Material wird ferner am Toten Meere gewonnen, teilweise schwimmt das Material auf der Oberfläche des sehr salzreichen Wassers. Ein besonders reines Material stellt der Gilsonit dar, der in Colorado und Utah gewonnen wird. Er ist ein tiefschwarzes, glänzendes Material, fast zu 100% aus reinem Bitumen bestehend. Verschieden davon, wenn auch gleichfalls sehr rein, ist der Grahamit vom Aussehen der Steinkohle und im Gegensatz zum Gilsonit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich. Asphalthaltiges Gestein findet sich in der Nähe von Ragusa in Sizilien, von wo aus es in großer Menge gewonnen und verschifft wird. Ein großer Teil des in Deutschland verwendeten Stampfasphaltes stammt von dort. Weitere Lager finden sich in den Abruzzen bei Lettomanopello und im Val de Travers im Kanton Neuchâtel. Dieses Lager war schon im Jahre 1712 von Eirinis, einem griechischen Arzt, entdeckt und teilweise auch ausgebeutet worden. Frankreich hat Lager bei Seyssel an der Rhône, bei Lobsann im Elsaß, ferner Deutschland bei Limmer und Vorwohle in Hannover. Die letzteren Lager sind jedoch nicht sehr reich an Bitumen, durchschnittlich etwa 5—6%, und das Material muß deshalb zur Herstellung von Stampf- und Gußasphalt noch mit reinem Bitumen angereichert werden.

Während früher die Naturasphalte, wie sie oben beschrieben wurden, fast die einzige Quelle für Asphalt bildeten, hat man in den letzten Jahren begonnen, den Asphalt zu gewinnen, der in den natürlichen Erdölen gelöst ist. Die Öle werden unter möglichster Schonung, um Aufspaltung der hochmolekularen Kohlenwasserstoffe, zu denen der Asphalt ja gehört, zu vermeiden, destilliert und von ihren leichtsiedenden Teilen, wie Benzin, Leuchtpetroleum, Gasölen, teilweise auch Schmierölen, befreit und der Rückstand, der Petrolasphalt, dann flüssig abgezogen, in Fässer oder Eisentrommeln gefüllt und versendet. Nicht alle Erdöle eignen sich dazu, und



Abb. 195 Asphaltkrater im Bermudezsee.

die paraffinreichen Erdöle, z. B. die von Galizien und von Java, liefern keinen oder sehr schlechten Asphalt. Die besten Öle dafür sind die hochasphaltischen Öle von Mexiko, Californien, Venezuela, Trinidad; auch aus manchen rumänischen Ölen kann man sehr guten Asphalt gewinnen. Das meiste wird jedoch in Amerika erzeugt, und es wurden dort allein aus asphaltischem Erdöl aus den Vereinigten Staaten und Mexiko im Jahre 1925 nicht weniger als etwa 6 Million. *t.* Asphalt erzeugt, im Werte von etwa 600 Million. M., und die Gewinnung ist immer noch im Steigen begriffen. Daneben verschwinden die jetzt gewonnenen Mengen Naturasphalt.

Nachfolgend sind Eigenschaften und Zusammensetzung von einigen Asphalten angegeben:

Herkunft des Asphaltes	Aussehen	Bitumengehalt	*Schmelzp.*	*Spez. Gew.*	Mineralbestandteile
Trinidad	braunschwarz	56%	84°	1,40	43%
Bermudez	schwarz, glänzend	96%	65°	1,057	3%
Gilsonit	tiefschwarz, glänzend	100%	über 100°	–	–
Grahamit	schwarz, steinkohlenähnlich	100%	unschmelzbar	–	–
Italienisches Asphaltgestein	graubraun bis schwarzbraun	10–25%	schmilzt nicht, zerfällt beim Erhitzen in Pulver	–	75–90%
Selenitza (Dalmatien)	–	etwa 75%	über 100°	–	–
Cuba	schwarzbraun	etwa 75%	über 100°	1,30	22%
Californischer von La Patera	schwarzbraun	50%	über 100°	1,38	49%
Ölasphalt von Californien „D“ Grade	schwarz	99%	etwa 70°	—	Spuren
Mexikanischer Ölasphalt	schwarz	99,5	25–50	1,02	Spuren

Deutsches Asphaltgestein (angereichert):

Lösliches Bitumen mit 2,61% Schwefel	10,27%
Unlösliches Bitumen, Gips, Alkalien	0,62%
Kieselsäure inklusive Sand bzw. Gangart	3,71%
Eisenoxyd und Tonerde	1,85%
Kohlensaure Magnesia	0,84%
Feuchtigkeit	0,25%
Kohlensaurer Kalk	82,46%

Die Eigenschaften der Asphalte. Die Asphalte zeigen je nach ihrem Vorkommen vollständig verschiedene Eigenschaften. Man findet Asphalte, die infolge des geringen Bitumengehaltes fast gewöhnlichen Steinen ähnlich sind, ferner solche, die rein, spröde und hochglänzend sind, und schließlich solche, die mehr einem Rohöl ähneln. Um die wirklichen Eigenschaften des Bitumens, wie es in den Asphalten und Asphaltgesteinen enthalten ist, prüfen zu können, muß man stets auf das reine Bitumen zurückgehen, das durch Extraktion aus den Asphalten gewonnen werden kann. Untersucht man dieses reine Bitumen, so findet man, daß es zum allergrößten Teil aus Kohlenstoff, dann Wasserstoff, wechselnden Mengen Schwefel, Sauerstoff und Stickstoff besteht.

Viele der Asphalte sind zu hart und spröde, um gleich Verwendung zu finden. Bei einigen derselben, z. B. bei Lackasphalten, wie Gilsonit und Grahamit, ist die

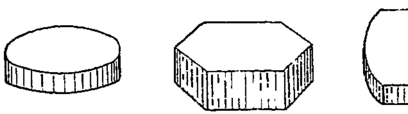
Härte erwünscht, bei anderen wieder, wie bei Trinidad-Asphalt, muß sie je nach dem Verwendungszweck durch Zusatz von schwer siedenden Ölen vermindert werden. Die Petrolasphalte kann man von vornherein gleich in dem gewünschten Härtegrad herstellen, je nachdem, wie weit man das asphaltische Rohöl destilliert.

Verwendung. Die Verwendung der Asphalte ist äußerst vielseitig, und es ist wohl kaum ein Gebiet der Technik zu finden, mit dem sie nicht in irgend welcher Weise im Zusammenhange stehen. Das Hauptverwendungsgebiet ist jedoch und wird auch voraussichtlich in Zukunft bleiben: der Straßenbau. Hierfür finden sowohl das Asphaltgestein wie auch der reine Asphalt Verwendung. Eine der ältesten Formen ist die Anwendung des Asphaltgesteins zum Bau von Stampfasphaltstraßen. Die bitumenhaltigen Kalksteine zerfallen in der Wärme zu einem feinen Pulver dadurch, daß das in ihnen enthaltene Bitumen schmilzt. Komprimiert man nun während des Erkaltens dieses Pulver, so bildet es nach dem Erkalten eine zusammenhängende harte Masse; wie wir sie als Oberfläche der Stampfasphaltstraße sehen. Man unterstützt dieses Zerfallen in der Technik durch vorheriges Zerkleinern des Asphaltgesteins, das meistens mit Hilfe von Desintegratoren geschieht (s. Zerkleinerung).

Das Pulver wird dann entweder auf flachen Darren oder auch in rotierenden Trommeln erhitzt (auf etwa 100–120°) und dann im erhitzten Zustande auf die vorher vorbereitete Straßenoberfläche gebracht. Für Stampfasphalt dient gewöhnlich als Untergrund eine Betonschicht, die eigentlich die Last des Verkehres trägt, während die darübergelegte Asphaltdecke nur mit einem Teppich zu vergleichen ist, der den Schall dämpft, die Straße stets glatt und sauber und zu gleicher Zeit unangreifbar für Feuchtigkeit erhält. Das heiße Pulver wird so hoch aufgeschüttet, daß es nach dem Komprimieren eine Dicke von 4–5 *cm* Stärke bildet. Die Kompression geschieht zunächst in der Regel durch Walzen mit leichten Handwalzen und nachfolgende Kompression mit Hilfe von Handstampfern. Die Stampfasphaltpflasterung hat sich namentlich in Deutschland große Beliebtheit erworben, und in Berlin sind schätzungsweise 4 Million. m^2 Straße damit versehen. Zur Stampfasphaltherstellung eignet sich nur ein Asphaltgestein von etwa 10–11% Bitumengehalt. Man ist also dabei an eine sorgfältige Auslese des Materials gebunden. Teilweise hat man auch versucht, wie z. B. in Deutschland, in ärmerem Gestein durch Anreicherung mit reinem Asphalt den Bitumengehalt zu erhöhen. Geht man mit dieser Erhöhung des Bitumengehaltes weiter, so beginnt die Masse nicht nur pulverförmig, sondern sogar flüssig zu werden und bildet in dieser Form die Grundlage des Gußasphaltes. Der Gußasphalt besteht aus Asphaltsteinmehl und Bitumen in solcher Quantität, daß das Ganze beim Erwärmen flüssig wird, und Kies.

Diese Art Bitumen führt in dieser Industrie den Namen „Goudron". Der Goudron ist ein Gemisch von härterem Asphalt mit hochsiedenden Mineralölen oder Petrolasphalt direkt.

Der Asphaltmastix selbst enthält etwa 15–20% Bitumen und wird aus gemahlenem Asphaltstein und Goudron in solchem Mengenverhältnis hergestellt, daß das Gemisch den gewünschten Bitumengehalt erhält. Die Herstellung des Mastix geschieht in mit direktem Feuer geheizten Trommeln, die im Innern ein Rührwerk haben, damit das Gemisch nicht am Boden anbrennt. Teils wird der Mastix direkt auf die Baustelle gefahren und zu Gußasphalt verarbeitet, teils auch in Brotform gegossen und in dieser Form aufbewahrt und versendet. Beifolgend ist die Form einiger solcher Brote dargestellt (Abb. 196).


Abb. 196. Asphaltmastixbrote.

Beim Gebrauch wird der Mastix wieder aufgeschmolzen, mit reinem, getrocknetem Kies versetzt und in Breiform auf die Straße, den Fußweg oder sonstigen

Untergrund gebracht, mit Spachteln ausgestrichen und verrieben und bildet nach dem Erkalten die Gußasphaltdecke. Der Gußasphalt ist gegenüber dem Stampfasphalt reicher an Bitumen und enthält etwa durchschnittlich 13—14% Bitumen, wenn auch Abweichungen, namentlich nach oben, vorkommen. Der Gußasphalt hat vor dem Stampfasphalt den Vorzug, daß er etwas rauher ist und keiner kostspieligen Vorrichtung beim Verlegen bedarf. Er wird gern zum Bedecken von Fußwegen, Bahnsteigen, Fabrikfußböden u. dgl. verwendet.

Eine namentlich in Amerika viel gebrauchte Form für die Straßenasphaltierung, die auch in Europa mehr und mehr die anderen Arten der Asphaltierung, wie sie oben beschrieben wurden, verdrängt, ist der Walzasphalt. Der Walzasphalt verdankt seinen Namen dem Umstand, daß er weder durch Stampfen, wie der Stampfasphalt, noch durch Gießen, wie der Gußasphalt, hergestellt wird, sondern daß seine Kompression durch Walzen erfolgt. Der Walzasphalt geht vom gewöhnlichen Stein- und Sandmaterial aus, das bitumenfrei ist. Die Mineralbestandteile werden vorher erhitzt, so daß sie mit verflüssigtem heißen Asphalt umkleidet werden können. Das Gemisch von Steinmaterial und Bitumen wird dann auf die Straße gebracht, ausgebreitet und durch Walzen mit leichten Dampfwalzen komprimiert. Beim Erstarren werden dann die einzelnen Mineralbestandteile durch das Bitumen fest miteinander verbunden. Man unterscheidet verschiedene Formen des Walzasphaltes. Der Asphaltmakadam besteht im wesentlichen aus Steinmaterial, dessen Zwischenräume durch Grus und Sand ausgefüllt sind. Dieses Gemenge, etwa zu zwei Dritteln aus Steinen, einem Drittel aus feinem Kies und Sand bestehend, erfordert zu seiner Bindung etwa 7—10% Bitumen; eine solche Asphaltstraße hat z. B. folgende Zusammensetzung:

Siebproben von dichtem Asphaltbeton.

Sorte	Mischung		
	I	II	III
Gehend durch Sieb Nr. 100 (Maschen pro Zoll)	6,3%	8,0%	8,8%
„ „ „ „ 80	1,2%	1,0%	0,8%
„ „ „ „ 60	2,5%	3,2%	3,2%
„ „ „ „ 40	7,0%	6,1%	5,8%
„ „ „ „ 20	8,0%	13,0%	12,3%
„ „ „ „ 10	4,9%	10,2%	8,0%
„ „ „ „ 8	1,3%	3,8%	2,8%
„ „ „ „ 4	9,5%	17,0%	14,5%
„ „ „ „ 2	26,3%	19,2%	25,2%
„ „ „ „ 3/4 Zoll	18,7%	13,7%	17,6%
„ „ „ „ 1 „	12,8%	5,0%	0,0%
„ „ „ „ 1 1/4 „	0,3%	6,0%	0,0%
Spez. Gew. von Stein	2,93	2,97	2,86
„ „ „ Sand	2,70	2,70	2,63
Prozentsatz des offenen Raumes in Steinmischung	21,98	20,76	21,39
„ „ Bitumen	6,90	7,35	6,80

Bei sehr heißem Wetter kann man einfach Asphaltmakadam auch dadurch herstellen, daß man die trockenen Steine, wie sie auf die Straße gebracht und leicht eingewalzt sind, mit flüssigem Bitumen übergießt und sie so miteinander verkittet (Tränkverfahren oder Penetrationsmethode). Für sehr schweren Verkehr gibt man auf die Asphaltmakadamdecke noch eine Schicht eines Gemenges von feinem Sand, Steinstaub und Bitumen. Dieses Gemenge braucht etwa 10—12% Bitumen zur Bindung. Es bildet dann den sog. Sheetasphalt. Der Walzasphalt hat in Amerika eine Bedeutung erlangt, von der in Europa verhältnismäßig nur wenig bekannt ist, und es mögen z. Z. schätzungsweise etwa 2 Milliarden m^2 Walzasphalt, d. i. das Vielfache der in der ganzen übrigen Welt liegenden Asphaltstraßen, in den Vereinigten Staaten liegen. Im Jahre 1925 wurden allein etwa 150 Million. m^2 gebaut. In neuester Zeit bemüht man sich, auch in Europa diese Form einzuführen, vor allem da sie

billiger ist als die anderen Methoden und im Gegensatze zum Stampfasphalt kein Betonfundament erfordert, sondern direkt auf die vorhandene Straßenoberfläche, die ev. erst planiert wird, aufgebracht werden kann.

Eine neue Anwendungsform des Asphaltes ist die sog. Asphaltemulsion. Der Asphalt wird zu diesem Zweck mit Emulgiermitteln, wie Seifenlösungen, im geschmolzenen Zustande zusammengebracht und maschinell innig gemischt. Er ist zwar in den Seifenlösungen oder Lösungen der anderen Emulgierungsmittel nicht löslich, bleibt aber im Zustand feinster Verteilung darin suspendiert, auch nachdem er wieder in den festen Zustand übergegangen ist. Diese Lösungen, die etwa 40—50% Asphalt enthalten, kommen unter verschiedenen Phantasienamen in den Handel, wie Colas, Bitumuls, Goudalit, Arcit u. a. m. Sie stellen schokoladebraune Flüssigkeiten dar, in denen der Asphalt in Form von feinsten Kügelchen verteilt ist. Sie dienen dazu, gewöhnliche Makadamstraßen mit einer Asphalthaut zu überziehen, die ihnen die Eigenschaften einer Asphaltstraße, wie Geräuschlosigkeit, Staub- und Schlammfreiheit, verleiht. Wenn das flüssige Emulgierungsmittel, das Wasser, verdampft oder versickert ist, bleibt die Asphalthaut zurück. Es wurden schon über 100000 *t* Asphalt (1927) zur Herstellung solcher Emulsionen verwendet, und diese neuzeitliche Anwendungsweise hat viel zur Verbreitung des Gebrauchs von Asphalt beigetragen. Man kann auch wie beim Tränk- oder Mischverfahren neue Straßen damit bauen und hat den Vorteil, daß man dabei die Steine weder trocknen noch heizen muß.

Während beim Bau von Asphaltstraßen einer der Hauptzwecke des asphaltischen Überzugs der ist, die Straße gegen Einwirkung der Feuchtigkeit unempfindlich zu machen, ist dies der Hauptzweck bei der Verwendung des Asphaltes zu Isolationen. Solche Isolationsarbeiten kommen vor bei Hausbauten, beim Bau von Tunnels und von unterirdischen Gewölben u. dgl. m. In roher Weise wurden solche Isolationen schon im Altertum bei Bauten vorgenommen, z. B. in Babylon. Jetzt bedient man sich dazu vor allem der mit Asphalt getränkten Isolierplatten. Die Durchtränkung von Isolierpappe, einer Wollfilzpappe, die ev. auch noch mit Gewebeschicht versehen sein kann, um sie haltbarer zu machen, wird mit Tränkmasse vorgenommen. Die Pappen werden durch die geschmolzene Masse hindurchgezogen, gelangen auf Abstreichwalzen, werden dann bekiest, um ein Zusammenkleben zu verhindern, und schließlich gerollt. Starke Platten werden durch Bestreichen von Pappe oder Filz mit der Imprägniermasse dargestellt. Sehr dicke Isolierpappen werden nicht gerollt, sondern in Form von Tafeln aufbewahrt und versendet. Die bei weitem wichtigste Art der Isolation stellen die Dachpappen dar. Dachpappen werden sowohl als Teerpappen wie auch als Asphaltpappen hergestellt, u. zw. durch Tränken von Rohpappe, die am besten aus Wollfasern bestehen soll, aber namentlich für billigere Sorten viel vegetabilische Fasern, wie Holzstoff, enthält. Die Rohpappe wird fast nie in den Dachpappenfabriken hergestellt, sondern von Pappefabriken bezogen. Die Rollen werden auf einen Zapfen gesteckt und am Ende der Imprägnierpfanne gelagert. Die Imprägnierpfannen sind lange, eiserne Kasten, die durch Dampf oder direktes Feuer geheizt werden können. In den Kasten lagern 2 Rollen, über die die Pappe hinweggleitet. Über dem unteren Ende des Kastens sind heizbare

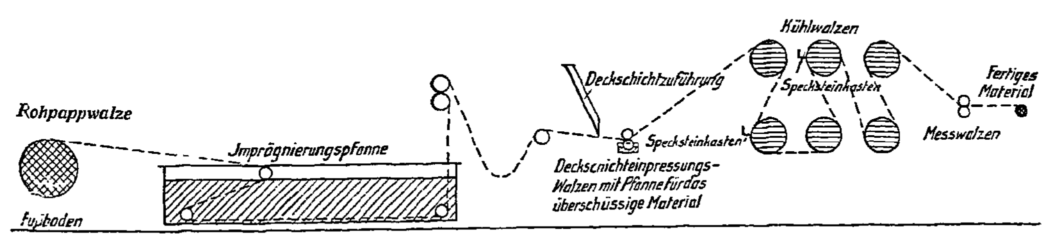


Abb. 197. Kontinuierlich arbeitende Maschine für Asphaltbedachungsmaterial-Herstellung.

Walzen angebracht, die aus den getränkten Pappen den Überschuß des Imprägniermaterials abpressen (Abb. 197).

Man läßt nunmehr durch Drehen der Walzen die Pappe langsam durch die Imprägnierpfanne passieren, wobei sie sich mit dem Imprägnationsmittel sättigt. Nach dem Verlassen der Ausdrehwalzen wird sie noch beiderseitig mit Sand bestreut, um ein Zusammenkleben zu verhindern. Soll die Pappe aufeinandergeklebt werden, so bedient man sich oft auch der einseitigen Besandung. Der Sand soll scharf und lehmfrei, möglichst sedimentären Ursprunges sein. Die Pappe wird nach der Imprägnation auf Rollen gewickelt. Schwere Sorten werden dagegen flach aufeinandergestapelt und erst nach einigen Tagen gewickelt. Unbesandete Dachpappen, sog. Lederpappen, können nicht direkt verschickt werden, sondern müssen erst einige Zeit in lockerer Wicklung zum Erhärten und Austrocknen gelagert werden. Die Leistungsfähigkeit einer Imprägnierpfanne beträgt bei stärkeren Sorten etwa 50—100 m^2 pro Stunde, bei schwächeren etwa das $1^1/_2$fache bis Doppelte. Die Rohpappe nimmt je nach ihrer Stärke etwa das 2—3fache ihres Gewichtes an Imprägniermittel auf. Die Asphaltpappen sind infolge der teuren Rohmaterialien teurer aber auch entsprechend haltbarer als Teerpappen. Die Asphaltpappen werden entweder als Lederpappen, die eine charakteristisch narbenartige Oberfläche zeigen, oder als gesandete Pappen, schließlich auch als fertig bekieste Pappen in den Handel gebracht. Die lederartigen Pappen gestatten auch, die Oberfläche noch mit einem farbigen Anstrich zu versehen, grün, rot oder in anderen Farben, und kommen so vielfach geäußerten Wünschen entgegen, die sich darauf bezogen, ein Bedachungsmaterial zu haben, das die bekannte Farbe der Ziegeldächer zeigt.

Ein sehr wichtiger Verwendungszweck für Asphalte ist der zur Fabrikation von Lacken und Firnissen. Für Lacke und Firnisse kommen sowohl künstliche wie auch natürliche Asphalte in Frage. Für die feineren Lacke werden fast ausschließlich Naturasphalte, wie Gilsonit und Grahamit u. a., verwendet, die mit anderen Bestandteilen, wie Harzen und sonstigen Rohstoffen, zur Lackfabrikation verschmolzen und in Lösungsmitteln, wie Terpentinöl, leichtem Steinkohlenteeröl oder Petrolölen, aufgelöst werden. Für billigere Sorten verwendet man auch Braunkohlenteerpech, teilweise auch Steinkohlenteerpech, die gleichfalls durch Verdünnen mit Lösungsmitteln auf die genügende Konsistenz gebracht werden.

Asphaltdachlacke stellt man aus Petrolasphalten oder Naturasphalten unter Zusatz von Härtungsmitteln, wie Gilsonit und Grahamit, her, und verdünnt dieses Gemisch mit leichten Steinkohlenteerölen oder Benzin. Gut für Lackzwecke eignen sich besonders Rückstände von Teeren, die wenig freien Kohlenstoff enthalten, wie Ölgasteer, Wassergasteer und auch Teer von stehenden Retorten. Aus dem gleichen Grunde ist das Braunkohlenteerpech gut geeignet, sofern es nicht zu paraffinhaltig ist. Die Dachbedeckungsindustrie verbraucht ferner große Mengen von Klebemassen und Kitt, wozu auch der Holzzement gehört. Der Holzzement wird durch Erhitzen von halbabgetriebenem Teer mit Schwefel und etwas Harz hergestellt und durch Verdünnen mit Anthracenöl etwas weicher gemacht. Der Schwefel wirkt chemisch durch Kondensation bzw. Wasserstoffabspaltung auf den Teer ein, was sich durch reichliche Entwicklung von Schwefelwasserstoff bei dem Erhitzen verrät. Der Holzzement wird auf Holzdächer aufgetragen und bildet so gewissermaßen eine stärkere Ausführungsform der Bedeckung mit Dachpappe. Als Unterlage des Holzzementes dient starkes Papier, das auf die Schalung des Daches aufgelegt und dann mit dem heißen Holzzement gestrichen wird. Auf die Holzzementschicht kommt schließlich noch eine Lage von Sand und Kies.

Eine große Verwendung finden namentlich die Peche ihrer Billigkeit wegen zum Dichten von Muffen und Steinzeugröhren, wie zum Vergießen von Steinpflaster. Da aber die Peche gegen Temperaturdifferenzen ziemlich empfindlich sind, so schreiben Stadtverwaltungen oft vor, daß die Vergußmassen für Steinpflaster

auch unter wesentlichem Zusatz von Naturasphalt, vor allem Trinidad-Asphalt, hergestellt werden.

Unter den weiteren Verwendungsarten von Asphalten sei aufgeführt die Verwendung von natürlichem Asphalt wie auch Erdölbitumen als Isolationsmaterial in der Elektrotechnik und als Zusatz- und Ersatzmasse in der Gummifabrikation. Hierfür eignen sich sehr gut die durch Blasen von Mineralölrückständen gewonnenen biegsamen und gummiartigen Bitumina. Bläst man nämlich gegen Ende der Destillation von asphalthaltigen Rohölen Luft in die Destillationsgefäße durch die Erdölrückstände, so wird die Menge des Asphaltes erhöht, dadurch daß niedrigmolekulare Kohlenwasserstoffe teilweise oxydiert werden und sich zu höher molekularen zusammenschließen, eben dem Asphalt. Diese geblasenen Asphalte haben einen sehr hohen *Schmelzp.*, ohne deswegen spröde zu sein, sie bewahren im Gegenteil eine gewisse Weichheit, sind aber für Straßenbau nicht so gut zu gebrauchen, wie die ungeblasenen, da ihre Duktilität (s. später) dadurch beeinträchtigt wird. Kleinere Mengen von Asphalt werden in der Reproduktionstechnik gebraucht. Bekanntlich wird natürlicher Asphalt, besonders syrischer Asphalt, durch Belichten schwer löslich in Lösungsmitteln. Man überzieht deshalb z. B. Zinkplatten mit Asphalt, exponiert sie dann nach Bedeckung mit dem Negativ dem Lichte und wäscht dann mit Lösungsmitteln ab. Die belichteten Teile sind schwerer löslich geworden und trennen sich nur schwer vom Zink, so daß beim Abwaschen der Platten ein Punkt eintritt, bei dem die leicht löslichen schon entfernt sind, während die schwer löslichen noch haften. Ätzt man die Platten an, so entstehen auf dem freiliegenden Metall Vertiefungen, auf den durch Asphalt geschützten Stellen Erhöhungen, so daß man die so vorbereiteten Platten zum Drucken benutzen kann.

Prüfung von Asphaltmaterialien. Bei der großen Verschiedenheit sowohl in der Qualität der Asphaltmaterialien wie ihrer Herkunft und dem Preise nach ist eine analytische Untersuchung sowohl der Rohprodukte wie der Erzeugnisse von höchster Bedeutung; namentlich die Unterscheidung von Naturasphalt, Erdölasphalt und Teerpechen ist eine Frage, die sehr oft in der Technik beantwortet werden muß.

Viel haben zur Kenntnis des Unterschiedes zwischen Natur- und Ölasphalten die Arbeiten des Materialprüfungsamtes beigetragen (*Chem.-Ztg.* 35, 461 [1911]). Nachfolgend seien einige Prüfungsmethoden für verschiedene Asphalte angegeben.

Abb. 198. Extraktionsapparat nach GRAEFE.

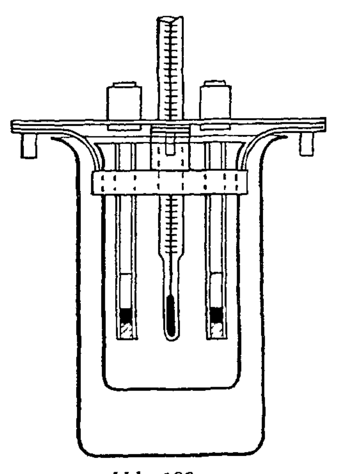


Abb. 199. Schmelzpunktapparat nach KRÄMER und SARNOW.

Eine große Rolle spielt bei Prüfung der Asphalte die Frage nach dem Bitumengehalt, da ja letzten Endes bei Asphaltmaterialien der Bitumengehalt das eigentlich Wertvolle ist. Die Prüfung des Bitumengehaltes kann oberfächlich durch Veraschung des Materials erfolgen. Die Veraschung wird in einem Quarz- oder Platintiegel vorgenommen und die nach Verbrennung alles Organischen zurückbleibende Asche zurückgewogen. Die hierbei erhaltenen Resultate sind natürlich nur dann ungefähr maßgebend für den Bitumengehalt, wenn das Material sonst keine brennbaren organischen Stoffe enthält. Ein einwandfreies Resultat erhält man nur mit Hilfe der Extraktion. Die Extraktion wird z. B. mit den von SOXHLET, GRAEFE (s. Abb. 198) u. a. angegebenen Apparaten ausgeführt. Man wiegt 10 *g* des Materials, das, wenn möglich, gepulvert sein soll, in eine Extraktionshülse und extrahiert nun mit einem Lösungsmittel, wie Benzol, Schwefelkohlenstoff u. dgl., so lange, bis das Lösungsmittel klar aus der Patrone abtropft. Nicht anwendbar als Lösungsmittel sind Benzin, Tetrachlorkohlenstoff u. a., da manche Asphalte nur unvollkommen darin löslich sind und z. B. mit Tetrachlorkohlenstoff geradezu eine Scheidung des Asphaltes in verschiedene Bestandteile herbeigeführt werden kann. Das Extrakt wird eingedampft und so lange auf dem Ölbade erwärmt, bis das Lösungsmittel vollkommen verdampft ist. Zum Verjagen der Bestandteile genügt bei den obenerwähnten Lösungsmitteln eine Temperatur von 150°. Der Rückstand kann dann auf seine Eigenschaften untersucht werden. Der Extraktionsrückstand in der Hülse wird gleichfalls getrocknet und zurückgewogen. Extrakt und Extraktionsrückstand müssen nach dem Trocknen etwa der angewendeten Menge Asphaltmaterial gleich sein

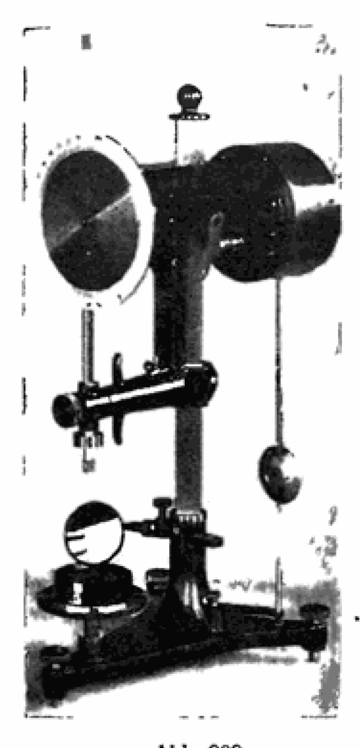


Abb. 200.
Penetrometer nach RICHARDSON und FORREST.

Differenzen können entstehen, wenn das Material Wasser oder noch leichtflüchtige Öle enthält, die natürlich hierbei verdampfen.

Ein wichtiges Untersuchungsmerkmal für Asphalte ist der *Schmelzp.* Es gibt für seine Bestimmung verschiedene Methoden. In Deutschland hat sich am meisten die von KRÄMER und SARNOW eingebürgert Sie besteht darin, daß man in ein Wasserbad Glasröhren einsetzt, die mit einem Pfropfen des zu prüfenden Materials verschlossen sind (Abb. 199). Am besten nimmt man Röhren, die etwa 6 *mm* weit sind und in gleicher Höhe am Ende mit Asphaltmaterial verschlossen sind. Hierauf schüttet man nun 5 *g* Quecksilber, hängt das Röhrchen in ein Wasserbad neben dem Thermometer an und erhitzt so lange, bis das Quecksilber die Asphaltschicht durchbricht. Dieser Punkt ist der *Schmelzp.* Der *Schmelzp.* allein ist jedoch nicht maßgebend zur Beurteilung der Bitumina. Manche Bitumina haben durch geeignete Behandlung eine solche Änderung erfahren, daß sie zwar sehr hoch schmelzen, dennoch aber verhältnismäßig weich bleiben, was sich dann bei der Verwendung störend bemerkbar machen kann. Die Konsistenz des Bitumens wird einwandfrei mit Hilfe der Penetration festgestellt, welche durch Penetrometer ermittelt wird. Ein Penetrometer ist eine Vorrichtung, mit deren Hilfe man eine Nadel von bestimmten Abmessungen mit einem zu vereinbarenden Gewicht belasten und feststellen kann, wie weit diese Nadel in einer gewissen Zeit eindringt. Man hat hierzu die Nähnadel Nr. 2 gewählt, die man mit 100 *g* belastet und 5" in die Masse eindringen läßt. Die Temperatur beim Versuch kann entweder 0°, 25° oder 50° sein, je nach der Härte des Bitumens. Meistens werden die Untersuchungen bei 25° angestellt. Ein Penetrometer in der Konstruktion von RICHARDSON ist hier abgebildet (Abb. 200).

Wichtig ist ferner die Zerreißfestigkeit des Asphaltes oder Dehnbarkeit, die mit Hilfe des Duktilometers bestimmt wird. Im Duktilometer wird ein Asphaltkörper von 1 cm^2 Querschnitt bei einer gewissen Temperatur, entweder 0° oder 25°, auseinandergezogen, bis der Faden reißt. Asphalte, die von Ölen mit Paraffinbasis gewonnen sind, haben in der Regel viel geringere Duktilität als solche von Ölen mit Asphaltbasis.

Von großer Bedeutung ist bei den verschiedenen Asphaltmaterialien, die auf den Markt kommen, auch die Feststellung des Ursprungs. Diese Frage ist ziemlich schwer zu beantworten, und schon die Lösung der Frage, ob ein Natur- oder Petrolasphalt vorliegt, verursacht Schwierigkeiten. In letzter Zeit sind große Fortschritte in dieser Hinsicht getan worden, namentlich durch die Bemühungen des Materialprüfungsamtes, das festgestellt hat, daß Naturasphalte und ihre Destillate wesentlich höhere Säurezahlen zeigen als künstliche Asphalte, die aus Petrolpech gewonnen sind. Steinkohlenteerpeche verraten sich schon durch ihren Gehalt an freiem Kohlenstoff. Außerdem sind die Destillate des Steinkohlenteerpechs vollständig löslich in Dimethylsulfat, die von Petrolpechen und Naturasphalten nur zum geringen Teil. Braunkohlenteerpeche ähneln in mancher Beziehung Naturasphalten, geben aber infolge ihres geringen Phenolgehaltes die GRAEFEsche Diazobenzolreaktion. Holzpech ist daran erkennbar, daß es ein stark sauer reagierendes Destillat liefert (*Chem.-Ztg.* **30**, 298 [1906]). Auch durch Erhitzen kann man das zu untersuchende Material prüfen. GRAEFE fand, daß Naturasphalte beim Erhitzen viel leichter Schwefelwasserstoff entwickeln, als die Ölasphalte, die ja bei ihrer Herstellung in der Destillierblase schon hohen Temperaturen unterworfen waren und dadurch schon einen großen Teil ihres entwickelbaren Schwefelwasserstoffes abgegeben haben. Man prüft auf die Entwicklung von Schwefelwasserstoff mit Bleipapier (vgl. *Ztschr. angew. Chem.* **29**, 22 [1916]). Von den weiteren physikalischen Prüfungsmethoden käme in Betracht die Bestimmung des *spez. Gew.*, die bei festen Asphalten durch die Schwimmethode oder in Pyknometern geschieht, bei flüssigen in besonders geformten Aräopyknometern oder durch Aräometer. Zu beachten ist hierbei, daß das *spez. Gew.* noch keinen Rückschluß auf das Gewicht des Bitumens gestattet. Enthält der Asphalt viel mineralische Bestandteile, wie z. B. Asphaltgestein oder Trinidad-Asphalt, so setzen diese naturgemäß das *spez. Gew.* herauf. Von chemischen Prüfungsmethoden kommt in Betracht die Bestimmung der Elementarbestandteile, von denen eine besondere Wichtigkeit die Bestimmung des Schwefels einnimmt. Während die anderen Elementarbestandteile, wie Kohlenstoff und Wasserstoff, durch Verbrennung im gewöhnlichen Verbrennungsrohr ermittelt werden, gibt es für Schwefelbestimmung eine größere Anzahl anzuwendender Methoden. Sehr einfach ist die Verbrennung des Asphaltes im Sauerstoff und Ermittlung der dabei entstandenen Schwefelsäure, nachdem die Verbrennungsprodukte des Schwefels vorher durch oxydierende Mittel, wie Natriumsuperoxyd oder Wasserstoffsuperoxyd, vollständig in Schwefelsäure übergeführt sind (*Ztschr. angew. Chem.* **17**, 616 [1904]). Wichtig ist auch noch die Prüfung auf den Paraffingehalt des Asphaltes. Für viele Zwecke, namentlich für die des Straßenbaues ist ein paraffinhaltiger Asphalt unerwünscht, da seine Duktilität dadurch leidet. Man prüft dadurch, daß man etwas von dem Asphalt zur Trockne destilliert und das Destillat untersucht, ob es auf Eis erstarrt. In diesem Falle ist der Asphalt paraffinhaltig und für viele Zwecke minderwertig oder unbrauchbar. Quantitativ bestimmt man den Gehalt an Paraffin durch Versetzen mit Ätheralkohol, Ausfrierenlassen und Abfiltrieren des abgeschiedenen Paraffins (s. unter Braunkohlenteer und Erdöl).

Ein großer Teil der eben beschriebenen Untersuchungsmethoden für Asphalte gilt auch für Asphaltprodukte. Der Bitumengehalt in solchen, wie z. B. Pflastervergußmassen, Isolationen, Dachpappe u. dgl., wird durch Extraktion bestimmt. Für die Produkte existieren dann noch besondere, meist physikalische Prüfungsmethoden, wie z. B. bei Pflastermassen Prüfung auf Druckfestigkeit, Abnutzungsfestigkeit, Bruchfestigkeit, bei Isolationen auf Wasserdichtigkeit, bei Dachpappen gleichfalls auf Wasserdichtigkeit, Zerreißfestigkeit, Beständigkeit gegen Einflüsse der Witterung, z. B. Wärme, Regen, Licht.

Die Produktion in den wichtigsten Produktionsländern betrug 1925 in *t*:

Vereinigte Staaten	3 200 000 A	Frankreich	50 000 G	Rumänien	etwa 20 000 A
Trinidad	204 000 A	Italien	273 000 G	Venezuela	33 000 A
Deutschland	57 000 G	Spanien	5 800 G	Schweiz	33 000 G

(A = Asphalt, G = Asphaltgestein).

Literatur: C. ENGLER und H. v. HÖFER, Das Erdöl. Hirzel, Leipzig. – E. GRAEFE, Die Verwendung des Trinidad-Asphaltes zum Straßenbau. Dresden. *Chemische Ind.* 26, 233 [1913]. – E. GRAEFE, Der Asphaltsee auf der Insel Trinidad und Verwertung des Trinidad-Asphaltes. *Ztschr. angew. Chem.* 36, 269 [1913]. – H. HÖFER, Das Erdöl (Petroleum) und seine Verwandten. Braunschweig. – PECKHAM, Solid Bitumens. New York M. C. C. Clark. – DR. HIPPOLYT KÖHLER und DR. ED. GRAEFE, Die Chemie und Technologie der natürlichen und künstlichen Asphalte. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1913. – HUGO SCHMIDT und DR. PAUL HERRMANN, Die Prüfung von Stampfasphalt und anderen Straßendecken mit bituminösen Bindemitteln. Carl Heymann, Berlin 1915. – EDUARD SCHNEIDER, Moderner Straßenbau, Teer- und Asphaltstraßen. Allgemeiner Industrie-Verlag, G. m. b. H., Berlin 1925. – PROF. DR. J. MARCUSSON, Die natürlichen und künstlichen Asphalte. Wilhelm Engelmann, Leipzig 1921. – KERKHOF, Asphalt- und Teerstraßen. Julius Springer Berlin 1925. – HERBERT ABRAHAM, Asphalts and Allied Substances. D. van Nostrand Company, New York. – CLIFFORD RICHARDSON, Asphalt Construction for Pavements and Highways. Mc. Graw, Hill, Book Company 1913. – PRÉVOST HUBBARD, Higway Inspector's Handbook. John Wiley & Sons, New York. – PRÉVOST HUBBARD, Laboratory Manual of Bituminous Materials. John Wiley & Sons, New York. – J. WHINERY, Specifications for Street Roadway Pavements. Mc. Graw, Hill Book Company. – CLIFFORD RICHARDSON, The modern Asphalt Pavement. John Wiley & Sons, New York 1910. – HARWOOD FROST, B. A. Sc., The Art of Roadmaking. Mc. Graw, Hill Book Company. – ARTHUR H. BLANCHARD, C. E., A. M. and HENRY B. DROWNE, C. E., Highway Engineering. John Wiley & Sons, New York; Chapman & Hall limited, London 1911. – HUBBARD, Dust preventives and road binder's. John Wiley, New York. – WOOD, Modern road construction. Charles Griffin and Comp., London. *E. Graefe.*

Aspiphenin (*I. G.*) Gemisch von 0,2 *g* Phenacetin und 0,3 *g* Aspirin. Anwendung wie Aspirin. *Dohrn.*

Aspiratoren s. Exhaustoren und Luftpumpen.

Aspirin (*Bayer, I. G.*) s. Acetylsalicylsäure Bd. I, 163.

Asthmatol (DR. ASCHOFF, Kreuznach). Fluidextrakt aus Coca-, Belladonna- und Stechapfelblättern. *Dohrn.*

Asthmatrin (PASSEK & WOLFF, Hamburg) enthält Adrenalin, Hypophysenextrakt und Papaverin. *Dohrn.*

Asthmolysin (DR. KADE, Berlin) enthält in 1 cm^3 0,0008 *g* Adrenalin und 0,04 *g* Hypophysenextrakt. Zur Bekämpfung von Asthmaanfällen. *Dohrn.*

Astonin (*Merck, Boehringer, Knoll*). Amphiolen mit je 0,1 *g* Natrium glycerophosph., 0,05 *g* Natrium monomethylarsenicosum und 0,5 *mg* Strychninnitrat in 1 cm^3. *Dohrn.*

Astrafarbstoffe (*I. G.* [1925]), sind feurige basische Indol-Farbstoffe für tannierte oder mit Katanol (*I. G.*) behandelte Baumwolle oder Kunstseide (Acetatseide unter Zusatz von Celloxan [Zinknitrat]). Hierhin gehören:

Astraphloxin FF extra

$$C_6H_4\begin{matrix}-C(=(CH_3)_2)-\\-N(CH_3)-\end{matrix}>C=CH-CH=CH-C\begin{matrix}-C(=(CH_3)_2)-\\-N(CH_3)(Cl)-\end{matrix}C_6H_4$$

und ***Astraviolett*** B, letzteres wahrscheinlich ein Chlorabkömmling (*Fierz* 426).
Ristenpart.

Äthan, $CH_3 \cdot CH_3$, 1848 von E. FRANKLAND und H. KOLBE entdeckt, ist ein farb- und geruchloses, mit leuchtender Flamme brennbares Gas. D^0_{760} 1,038. 1 *l* Gas wiegt bei 0° und 760 *mm* Druck 1,3562 *g*. 1 *kg* Gas entspricht 746 *l* Gas von 0° und 760 *mm* Druck. Kp_{760} −93° (−89,3°), *Schmelzp.* −172°, kritische Temperatur 34°, kritischer Druck 50,2 *Atm.*, D^{15} der flüssigen Verbindung 0,466 (Wasser von 4° = 1 gesetzt). Äthan wird von Wasser wenig, von Alkohol leichter aufgenommen. 1 *Vol.* absoluter Alkohol löst 1½ *Vol.* Äthan.

Äthan ist neben Methan der Hauptbestandteil des Erdgases (Ohio, Virginia, Pennsylvanien). Es kommt ferner im Ölgas vor.

Äthan kann durch Hydrierung von Acetylen gewonnen werden (P. SABATIER und J. B. SENDERENS, *Compt. rend. Acad. Sciences* **128**, 1173 [1899]; N. CARO und A. B. FRANK, *D. R. P.* 339 493; *Griesheim, D. R. P.* 350 429). Technisch dürfte es z. Z. noch ausschließlich durch Vereinigung von Äthylen mit Wasserstoff, die durch katalytische Einwirkung fein verteilter Metalle wie Platin, besonders aber Nickel, vor sich geht, dargestellt werden (P. SABATIER und J. B. SENDERENS, *Compt. rend. Acad. Sciences* **124**, 1360 [1897]; **130**, 1761 [1900]; **131**, 42 [1900]; L. PAAL und W. HARTMANN, *B.* **42**, 2239 [1909]; A. MAIHLE, *Chem.-Ztg.* **31**, 1098 [1907]; **33**, 18, 29 [1909]; L. PAAL und A. SCHWARZ, *B.* **48**, 994 [1915]; D. M. PALMER und W. G. PALMER, *Proceed. Roy. Soc. London, A.* **99**, 402 [1921]; E. K. RIDED, *Journ. chem. Soc. London*, **121**, 309 [1922]). Das Verfahren ist von den ELEKTROCHEMISCHEN WERKEN, G. m. b. H., Berlin (*D. R. P.* 265 171 und 265 297; vgl. auch *BASF, D. R. P.* 415 686) für den Großbetrieb ausgearbeitet worden (C. SPRENT, *Journ. Soc. chem. Ind.* **32**, 171 [1913]).

Äthylen (s. d.) wird in Bitterfeld durch Überleiten von Alkoholdämpfen über 360° heißes amorphes Aluminiumoxyd erzeugt. Es muß, wenn man einer baldigen Beeinträchtigung und schließlichen Vernichtung der katalytischen Kraft des verwendeten Nickels vorbeugen will, auf das peinlichste von Kontaktgiften befreit werden. Zu diesen gehören nicht nur Schwefelwasserstoff und schweflige Säure, sondern auch organische in geringen Mengen in dem Gase vorhandene Verunreinigungen, wie Äther, Aldehyd, Isopren. Diese kondensieren sich zum größten Teil, wenn man das Gas einem Druck von 50 *Atm.* aussetzt, und werden dann entfernt. Die letzten Spuren von Beimengungen können aber nur durch gründliches Waschen mit *konz.* Schwefelsäure beseitigt werden. Deshalb passiert das Äthylen nacheinander *konz.* Bleiacetatlösung, *konz.* Schwefelsäure, *konz.* Natronlauge und schließlich festes Calciumchlorid. Auch an die Reinheit des Wasserstoffs werden größte Anforderungen gestellt. Die Vereinigung der beiden Gase geht unter praktisch brauchbaren Arbeitsbedingungen nicht auf einmal quantitativ von statten. Man führt den Prozeß in zwei Etappen durch. Zunächst leitet man ein Gemisch gleicher Volumen der Gase über das feinst verteilte, frisch reduzierte Nickel. Sie durchstreichen mit einer Geschwindigkeit von 2 m^3 pro Stunde je 2 *m* lange, 3 Zoll weite Röhren, die in einem Ofen auf 150−200° erhitzt werden. Es resultiert ein Gasgemisch, das 80% Äthan neben 10% Äthylen und 10% Wasserstoff enthält. Dieses wird nunmehr in einem mit Nickelbimsstein beschickten Autoklaven bei 200° einem Druck von 30−40 *Atm.* (die Patentschrift gibt nur 10 *Atm.* an) ausgesetzt. Hier vollzieht sich die Vereinigung der noch nicht umgesetzten Gasmengen momentan und quantitativ selbst bei größerer Strömungsgeschwindigkeit, u. zw. ohne daß Zersetzungs- und Polymerisationsprodukte entstehen. Das reine Äthan wird in LINDEschen Eismaschinen verflüssigt und in Stahlzylindern versandt. Der Prozeß ist kontinuierlich.

Nach dem *E. P.* 10724 [1911] erzielt man eine gute Umsetzung der beiden Gase, wenn man sie nicht von vornherein mischt, sondern etappenweise der einen Komponente die andere zuführt; doch ist dieses Verfahren umständlich und liefert keine praktisch genügenden Ausbeuten. Nach einem neueren *D. R. P.* der *BASF* (415 686) erzielt man mittels eines Katalysators aus Chromoxyd und Cadmiumoxyd quantitative Ausbeuten von Äthan bei 250−300°.

Äthan dient zur Beschickung von Kältemaschinen (*Chem.-Ztg.* **1927**, 520), die speziell für diesen Zweck konstruiert sein müssen. Man verwendet sie unter anderem zur Kühlung von nitrosen Gasen, die, aus Luft im Flammenbogen erzeugt, in Salpetersäure übergeführt werden (s. Nitrumverfahren unter Salpetersäure).

G. Cohn.

Äther sind Verbindungen, die aus 2 *Mol.* des gleichen oder verschiedener Alkohole unter Wasseraustritt entstanden sind, z. B. ist Äthyläther (s. d.) oder genauer Diäthyläther, $C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$, entstanden aus $2 C_2H_5 \cdot OH - H_2O$. Fälschlicherweise werden als Äther auch Verbindungen bezeichnet, die nach anderen Reaktionen entstanden sind, so z. B. Essigäther, (s. Essigsäure), der richtig Essigester oder

Essigsäureester genannt werden sollte, da er aus 1 *Mol.* Essigsäure und 1 *Mol.* Alkohol unter Wasseraustritt entstanden ist.

Äther werden aus Alkoholen hergestellt durch Wasserentziehung mittels Schwefelsäure. Will man gemischte Äther darstellen, d. h. solche, deren beide Radikale verschieden sind, so bedient man sich der Einwirkung von Halogenalkyl auf Natriumalkoholate, z. B. $C_5H_{11}J - CH_3 \cdot ONa = C_5H_{11} \cdot O \cdot CH_3 + NaJ$ (vgl. auch Alkylieren). *G. Cohn (F. Sachs †).*

Ätherische Öle s. Riechstoffe.

Äthylalkohol, Alkohol schlechthin, Alcohol aethylicus, Spiritus vini, nach der Genfer Nomenklatur Äthanol genannt, $C_2H_5 \cdot OH$, ist eine leicht entzündliche, mit blaßblauer, nichtrußender Flamme brennende Flüssigkeit von schwachem, angenehmem Geruch und brennendem Geschmack. Kp_{760} 78,3°; D^{15}_{4} 0,79 326. Alkohol erstarrt in flüssiger Luft zu einer glasartigen Masse, die bei —135° unter plötzlicher Temperatursteigerung in eine krystallinische, bei —117,3° schmelzende Form übergeht. Er ist ein Lösungsmittel für viele organische Substanzen, wie Fette, Öle, Harze, und manche anorganische Verbindungen, wie Calcium-, Strontium- und Magnesiumchlorid. Viele Gase, wie Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Stickoxydul, Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd löst er reichlicher als Wasser. Er mischt sich mit Äther, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Glycerin. Stark hygroskopisch, mischt er sich auch mit Wasser in jedem Verhältnis, wobei geringe Wärmeentwicklung und Kontraktion eintritt. Das Maximum der Kontraktion (3—4%) findet statt, wenn auf 1 *Mol.* Alkohol rund 3 *Mol.* Wasser kommen. 52 *Vol.* Alkohol und 48 *Vol.* Wasser geben bei 20° statt 100 nur 96,3 *Vol.* Mischung.

Alkoholdampf ist bis 300° beständig. Bei Glühhitze liefert er Wasserstoff, Methan, Äthylen, Benzol, Naphthalin u. s. w. Vom Zinkstaub wird er unterhalb der Glühhitze in Äthylen und Wasser zerlegt, bei Dunkelrotglut glatt in Wasserstoff, Methan und Kohlenoxyd gespalten. Beim Überleiten über erhitztes Aluminium gibt er neben Acetaldehyd und Äthylen reichliche Mengen von Divinyl, $CH_2 : CH \cdot CH : CH_2$. Glatte Spaltung des Alkohols in Wasser und Äthylen tritt ein, wenn man seine Dämpfe über erhitztes Aluminiumoxyd, Borsäureanhydrid, Phosphorsäure u. s. w. leitet oder ihn mit *konz.* Schwefelsäure erhitzt (s. Äthylen, Bd. I, 753). Die Oxydation mit Luft, wobei eine glühende Platinspirale als Katalysator dient, führt je nach den Versuchsbedingungen zu Aldehyd, Acetal oder Essigsäure. Auch auf biologischem Wege, durch gewisse Bakterien, wird Alkohol oxydiert, wobei Essigsäure (s. Essig) das Hauptreaktionsprodukt bildet. Salpetersäure oxydiert den Alkohol zu Glykolsäure, Glyoxal, Glyoxylsäure und Oxalsäure. Mit Lithiumchlorid, Calciumchlorid, Zinntetrachlorid und Magnesiumnitrat tritt Alkohol zu krystallinischen Verbindungen zusammen, in denen er die Rolle des Krystallwassers spielt. Mit Alkali- und Erdalkalimetallen, ferner mit Aluminium und Magnesium liefert er unter Wasserstoffentwicklung Alkoholate der Formel $C_2H_5 \cdot OMe^1$. Über „aktiviertes" Natriumäthylat s. BRÜHL, *B.* 37, 2066 [1904]. Mit Chlorwasserstoff gibt Alkohol Äthylchlorid (s. d. Bd. I, 752), mit Jod und Brom bei Anwesenheit von Phosphor Äthylbromid bzw. Äthyljodid. Mit Sauerstoffsäuren (Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure u. s. w., ferner Ameisensäure, Essigsäure u. s. w.) gibt er Ester, desgleichen mit Säurechloriden.

Alkohol wirkt berauschend, in *konz.* Zustande als Gift.

Vorkommen. Alkohol findet sich in minimalen Mengen vielfach auf der Erdoberfläche. Man hat ihn in humusreichem Erdboden, in den meisten natürlichen Wässern (Regenwasser, Schnee) und in der Atmosphäre nachgewiesen. Er kommt in frischem Blut, in der Milch, in frischen tierischen Geweben (Pferd, Hund, Rind) vor, im Harn der Diabetiker, in manchen Pflanzenteilen, z. B. in den tieferen Schichten der Baumstämme und in den Blättern, ferner in den Früchten von Pastinaca sativa,

Heracleum giganteum hort. und Spondylium, Anthriscus cerefolium, im echten Rosenöl und anderen ätherischen Ölen.

Bildung. Die biologischen Bildungen seien an erster Stelle genannt. Im Lebensprozeß, aber ohne Mitwirkung von Mikroorganismen, erfolgt eine Spaltung von Zucker in Alkohol und Kohlendioxyd in zuckerhaltigen Früchten und überhaupt in Organen höherer Pflanzen, wenn sie unter Abschluß von Sauerstoff aufbewahrt werden („anaërober Stoffwechsel, intramolekulare Atmung"). Sterilisierte Erbsen geben z. B., wenn sie im sterilisierten Wasser aufbewahrt werden, bis zu 22% Alkohol, berechnet auf die ursprüngliche Trockensubstanz. Nach Ansicht von STOCKLASA spaltet bei diesem Vorgang ein der Zymase ähnliches Enzym den Zucker, wobei vielleicht Milchsäure als Zwischenprodukt auftritt (vgl. hierzu F. DUCLAUX, *Compt. rend. Acad. Sciences* **103**, 881 [1886]; F. BUCHNER und J. MEISENHEIMER, *B.* **37**, 422 [1904]; **38**, 625, 626, Anm. 1 [1905]). Doch wird die Wirkung von Enzymen von anderer Seite bestritten (s. z. B. TAKARSASHI, *Chem. Ztrlbl.* **1902**, II, 1330).

Wichtiger ist aber die Entstehung des Alkohols aus Zucker unter der Einwirkung von Mikroorganismen. Hierauf beruht sein Vorkommen in geistigen Getränken (Bier, Wein u. s. w.). Die Vergärung der Zuckerarten durch Hefe bildet die Grundlage für die im größten Maßstabe betriebene industrielle Erzeugung von Alkohol. Sie wird unten ausführlich behandelt werden.

Chemische Bildungen des Alkohols sind in großer Zahl bekannt. Er entsteht bei der Destillation der Steinkohle und findet sich deshalb im Steinkohlenteer. Er kommt ferner im Tieröl vor, das durch Destillation von Knochen u. s. w. erhalten wird. Von besonderer Bedeutung ist aber seine Bildung aus einfachsten organischen Verbindungen. Aus Äthylen, das im Leucht-, Kokerei- und Ölgas billig zur Verfügung steht, aber auch durch Reduktion von Acetylen glatt gewonnen werden kann, erhält man durch Einwirkung von *konz.* Schwefelsäure Äthylschwefelsäure, die durch Erhitzen mit Wasser in Alkohol und Schwefelsäure zerfällt. Aus Äthylchlorid oder Äthylbromid erhält man Alkohol durch Verseifung mit Basen. Acetylen kann durch Anlagerung der Elemente des Wassers in Acetaldehyd übergeführt werden, der dann durch Reduktion in Alkohol übergeht. Aus einer Verbindung mit höherem Kohlenstoffgehalt, dem Natriumpropionat, entsteht Alkohol durch Elektrolyse, und auch aus Verbindungen von niedrigerem Kohlenstoffgehalt kann er aufgebaut werden. So liefert ihn Formaldehyd bei der Einwirkung von Methylmagnesiumbromid (V. GRIGNARD und L. TISSIER, *Compt. rend. Acad. Sciences* **134**, 107 [1902]; V. GRIGNARD, *Bull. Soc. chim. France* [3] **29**, 953 [1903]; M. TIFFENEAU und R. DELANGE, *Compt. rend. Acad. Sciences* **137**, 573 [1903]).

Die technische Darstellung des Alkohols erfolgt entweder auf biologischem Wege durch Vergärung von zuckerhaltigen Stoffen, sei es, daß sie schon von vornherein in den Rohmaterialien enthalten sind, sei es, daß sie erst durch Hydrolyse komplizierterer Kohlehydrate (Stärke, Cellulose) erhalten werden, oder auf rein chemischem Wege. In letzterem Falle sind entweder Äthylen oder der aus Acetylen gewonnene Acetaldehyd die Ausgangsstoffe.

In der Technik unterscheidet man je nach dem Grade der Konzentration und Reinheit: Weinsprit, Feinsprit und Primasprit sowie sog. absoluten Alkohol. Letzterer soll wenigstens 99,1%, neuerdings 99,8–99,9% Alkohol haben. Zur technischen Herstellung von absolutem Alkohol aus wasserhaltigem werden zahlreiche Verfahren angewendet, die ausführlich auf Seite 730 besprochen werden. Die vollständige Entwässerung des Alkohols ist daran zu erkennen, daß er Ätzbaryt mit gelber Farbe löst, wasserfreies weißes Kupfersulfat nicht färbt und mit absolut alkoholischer Paraffinlösung keine Trübung gibt. Magnesiumamalgam und Calciumcarbid reagieren mit wasserhaltigem Alkohol unter Gasentwicklung (Wasserstoff bzw. Acetylen).

Zum Nachweis geringer Alkoholmengen dient in erster Linie die A. LIEBENsche Jodoformreaktion (*A.* Suppl. 7, 208, 377 [1870]), die ihn noch in einer Verdünnung von 1:2000 erkennen läßt. Man erwärmt die Flüssigkeit mit einem Körnchen Jod und einer zur Entfärbung gerade hinreichenden Menge Kalilauge. Das entstandene Jodoform wird durch Farbe, Geruch, Flüchtigkeit und Krystallform (mikroskopische 6seitige Tafeln oder 6strahlige Sterne) erkannt. Doch ist zu beachten, daß auch Aldehyd und Aceton dieselbe Reaktion geben. Mit Benzoylchlorid entsteht aus Alkohol Benzoesäureäthylester (M. BERTHELOT, *Compt. rend. Acad. Sciences* **73**, 496 [1871]), durch eigenartigen Geruch ausgezeichnet, der nach Zerstörung des überschüssigen Chlorids durch Lauge hervortritt. Zuverlässiger ist der Nachweis mit p-Nitrobenzoylchlorid, das den bei 57^0 schmelzenden krystallisierten p-Nitrobenzoesäureäthylester bildet.

Über die quantitative Bestimmung des Alkohols vgl. Alkoholometrie S. 730. Sind dem verdünnten Alkohol noch andere Stoffe als Wasser beigemengt wie im Bier und Wein, so muß man ein gewisses Quantum der Flüssigkeit abdestillieren und im Destillat die Bestimmung vornehmen. Auch Dampfspannung (Vaporimeter von GEISSLER) und *Kp* können zur Ermittlung des Alkoholgehaltes in wässeriger Lösung dienen. Als Verunreinigungen kommen hauptsächlich Fuselöle, Acetaldehyd, Furfurol und flüssige Säuren in Betracht. Über deren Art und Nachweis s. S. 730.

Geschichtliches. Die Herstellung alkoholhaltiger Getränke ist seit Jahrtausenden bekannt und wurde bereits von den alten Ägyptern, Griechen, Israeliten und Germanen ausgeführt. Die Ansichten über den Ursprung der Alkoholdestillation gehen weit auseinander. Nach E. O. v. LIPPMANN (*Chem.-Ztg.* **1912**, 655) finden sich wirkliche Destillationsapparate erst bei den hellenistischen Alchemisten in Alexandrien in den ersten nachchristlichen Jahrhunderten, deren Konstruktion bis in das 6. und 7. Jahrhundert wenig Fortschritte betreffs der Kühlung zeigt, so daß sie zur Gewinnung von Substanzen mit niedrigem *Kp* unbrauchbar waren. Zu jener Zeit war bereits Aqua vitae bekannt. Dieses bedeutet jedoch nach v. LIPPMANN nicht Weingeist, sondern das uralte ägyptische Lebenswasser, Lebenselixier. Auch die syrischen und arabischen Alchemisten hatten keine besseren Apparate, so daß auch ihnen eine Alkoholdestillation nicht möglich war. Noch im Jahre 1120 erklärt AL KHAZIM ausdrücklich, daß die spezifisch leichteste Flüssigkeit das Olivenöl sei. Wahrscheinlich wurde die Gewinnung des Alkohols in den weinbautreibenden Ländern des Mittelmeeres, u. zw. in Italien im 11. Jahrhundert, entdeckt. Die erste Nachricht hierüber enthält ein aus dem 12. Jahrhundert stammendes Manuskript aus der Mappa clavicula, in der der Weingeist brennendes Wasser genannt wird. MARCUS GRAECUS, ALBERTUS MAGNUS und VILLANOVA bezeichnen ihn gegen Ende des 13. Jahrhunderts als Aqua ardens, Aqua permanens, Aqua vitae. In den falschen Schriften des sog. LULL gegen Ende des 13. und Anfang des 14. Jahrhunderts wird bereits über die Verstärkung durch Alkalisalz, fraktionierte Destillation und verbesserte Kühlung berichtet. Als Allheilmittel wurde der Alkohol in Italien 1250 und in den nördlichen Ländern 1400 verwendet (vgl. ferner *Chem.-Ztg.* **1913**, 1313 u. f.). Um diese Zeit beginnt auch die Gewinnung von Branntwein aus Getreide, ohne daß man jedoch über das Wesen der Gärung, wie INGENKAMP in seiner Arbeit „Die geschichtliche Entwicklung unserer Kenntnis von Fäulnis und Gärung" (*Ztschr. f. klin. Med.* **10**, H. 1 und 2) berichtet, sich klare Vorstellungen machen konnte. Die Branntweinerzeugung wurde bereits im 15. Jahrhundert allgemeiner, und der Weingeist oder Spiritus vini, wie er damals von BASILIUS VALENTINUS zum erstenmal genannt wurde, fand bereits ausgedehnte Verwendung als Genußmittel. Auch das erste Buch über Branntweinbrennerei von SCHRICK bescherte uns das 15. Jahrhundert. Trotzdem war der Begriff Gärung noch ein ganz allgemeiner Sammelbegriff. Man bezeichnete fast jede Einwirkung zweier Körper als solche, ganz besonders wenn sie mit irgend einer Gasentwicklung verbunden war. Ende des 17. Jahrhunderts (1680) stellte LEEUWENHOCK mittels des von ihm selbst zusammengestellten Mikroskopes bei 150facher Vergrößerung fest, daß die Hefe aus kleinen Körnchen bestehe, und legte somit den Grundstein zur Erforschung der Gärungserscheinungen mit Hilfe des Mikroskopes, das hierfür in späteren Jahrhunderten noch hervorragende Dienste leistete. Im 17. Jahrhundert war WILLIS Ansicht vorherrschend, daß ein in Zersetzung begriffener Körper diesen Zustand auf einen anderen übertragen könne und daß das für die Gärung benutzte Ferment diesen Zustand dem gärungsfähigen Körper übermittele. Dieser Ansicht huldigte auch GEORG ERNST STAHL (1660–1734), nach dessen Meinung es sich bei der Gärung um eine Zerlegung des gärungsfähigen Körpers in seine Bestandteile und Bildung neuer Verbindungen aus diesen handele. Einen wichtigen Fortschritt in der Erforschung der Gärungserscheinungen brachte in der Mitte des 17. Jahrhunderts die Entdeckung VAN HELMONTS, daß bei der Gärung eine Gasart entstehe und ein Ferment zur Einleitung der Gärung nötig sei. Auch tauchen um diese Zeit die ersten Nachrichten auf über die Möglichkeit, aus Kartoffeln Spiritus herzustellen (DR. JOH. JOACHIM BECHER [1682]). Wesentliche Fortschritte in der Branntweinbrennerei, sowohl in technischer als auch in wissenschaftlicher Hinsicht, brachte das 18. Jahrhundert. MAC BRIDE stellte 1764 fest, daß das bei der Gärung auftretende Gas Kohlensäure sei, und LAVOISIER wies durch zahlreiche Versuche nach, daß der Zucker sich bei der Gärung glatt in Alkohol und Kohlensäure spalte. 1793 begann RÉAUMUR die Feststellung der Methoden zur Bestimmung des

Prozentgehaltes alkoholisch-wässeriger Lösungen nach dem *spez. Gew*, und im Jahre 1794 wurden die von BLAGDEN und GILPIN hierüber ausgeführten Arbeiten von der englischen Regierung veröffentlicht. Bereits Mitte des 18. Jahrhunderts wurde die erste Kartoffelbrennerei in Deutschland in Monsheim in der Pfalz gegründet und 1796 der erste wasserfreie Spiritus von LOWITZ durch Behandeln von rektifiziertem Weingeist mit frischgeglühtem Kaliumcarbonat gewonnen. Das 19. Jahrhundert brachte den Kampf der Gelehrten über die Ursache der Gärung und die definitive Aufklärung hierüber. Im Jahre 1810 berichtet GAY LUSSAC (*Ann. Chim.* **76**, 245), daß nach den Untersuchungen von LAVOISIER, FABRONI und THENARD zum Zustandekommen der alkoholischen Gärung das Zusammenwirken eines zuckerhaltigen Materials und eines eigentümlichen Fermentes animalischer Natur notwendig sei. Man nahm damals an, daß die Gärung ohne Hilfe des Sauerstoffs eintreten und fortlaufen könne. GAY LUSSAC war jedoch der Ansicht, daß Sauerstoff hierzu unbedingt nötig sei.

1836 erklärte CAGNIARD DE LATOUR (*Ann. Chim.* **68**, 206 [1838]) und 1837 DR. SCHWANN in Berlin (*Poggendorf Ann.* **41**, 184 [1837]), daß die Hefe eine Pflanze sei, die durch ihr Leben die Ursache der geistigen Gärung werde. Sie bestehe aus Kügelchen, die sich vermehren und nur im lebenden Zustande auf Zucker einwirken. FRIEDRICH KÜTZING in Nordhausen gelangte durch Versuche und mikroskopische Beobachtungen zu denselben Resultaten wie C. LATOUR und SCHWANN. Auch TURPIN in Paris (*Compt. rend. Acad. Sciences* **1838** [2], 402) und H. L. HELMHOLTZ: Über das Wesen der Fäulnis und Gärung (*Arch. f. anat Phys. u. wiss. Med.* von J. MÜLLER, **1843**, 453), waren der gleichen Ansicht. HELMHOLTZ erklärte, daß die Fäulnis den für die Entwicklung und Ernährung von lebenden Wesen fruchtbarsten Boden bilde und dadurch in ihren Erscheinungen modifiziert werde. Eine solche durch Organismen modifizierte und an diese gebundene Fäulnis sei die Gärung. Diese Ansicht wurde von den bedeutendsten Chemikern der damaligen Zeit, JUSTUS V. LIEBIG und JAK. BERZELIUS, auf das entschiedenste bekämpft. BERZELIUS war der Meinung, daß die Gärung durch eine katalytische Kraft bewirkt werde, während nach Ansicht LIEBIGs leicht zersetzliche stickstoffhaltige Stoffe bei ihrer Zersetzung die chemische Bewegung auf die Atome der gärungsfähigen Körper fortpflanzen und so den Zerfall bewirken sollten (LIEBIG: Die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Agrikulturchemie und Physik, Braunschweig 1840). Für diese Theorie trat HOPPE-SEYLER ein. Ein Bindeglied zwischen den entgegengesetzten Anschauungen der beiden Parteien bildete diejenige EILHARD MITSCHERLICHs, nach dessen Ansicht die Gärung durch Organismen bewirkt werde, jedoch nicht durch ihre Lebenstätigkeit, sondern durch Kontaktwirkung. Für die rein chemische Natur der Gärung trat auch BERTHELOT ein. Schließlich siegte durch die Versuche PASTEURs die von CAGNIARD DE LATOUR, SCHWANN und KÜTZING vertretene vitalistische Anschauung. PASTEUR vertrat entschieden die Ansicht, daß die Hefe infolge ihrer Lebenstätigkeit den Zucker zerlege. Er stellte auch fest, daß bei der Gärung neben Alkohol und Kohlensäure Bernsteinsäure entstehe und daß Glycerinbildung mit der Alkoholgärung verbunden sei. Er wies ferner nach, daß jede Art von Gärung ihre spezielle Art von Mikroorganismen benötige und daß keine Gärung ohne Organismen möglich sei. Von außerordentlicher Bedeutung für das Brennereigewerbe waren PASTEURs Untersuchungen über die schädliche Einwirkung der Spaltpilze auf die Gärung.

Der Streit um die Ursache der Gärung, der sich durch PASTEURs Versuche zugunsten der vitalistischen Anschauung entschieden hatte, wurde gegen Ende des 19. Jahrhunderts durch BUCHNERs Entdeckung des in der Hefe enthaltenen Enzyms, der Zymase, zu einer für die Biologie der Gärung wichtigen Entscheidung geführt. BUCHNER stellte im Jahre 1896 (*B.* **30**, 117 [1897]) fest, daß durch Auspressen der Hefezellen ein Saft erhalten wird, der durch seinen Gehalt an einem Enzym, der Zymase, imstande sei, in Zuckerlösungen Gärung hervorzurufen. Es ist dadurch festgestellt, daß die lebende Hefe als eigentlicher Zymaseträger anzusprechen ist, während die Gärung selbst durch die Zymase erfolgt.

Nicht minder bedeutend waren die Fortschritte, die die ursprünglich noch primitive Branntweinbrennerei im Laufe des 19. Jahrhunderts in technischer Beziehung machte. So brachte das Jahr 1811 für Preußen die von TRALLES revidierten und umgearbeiteten GILPINschen Tabellen. Seit 1824 dienen in Frankreich die GAY LUSSACschen Tabellen für die amtliche Alkoholbestimmung. Für Deutschland wurde die Tabelle von A. F. W. BRIX revidiert. 1888 wurden neue Tafeln für Gewichtsalkoholometer von der kaiserlichen Normaleichungskommission herausgegeben, die heute noch in Geltung sind. Seit 1820 fanden die Kartoffelbrennereien größere Verbreitung, und die Hefefabrikation hielt ihren Einzug in Deutschland. Die Kunsthefebereitung, deren erste Anfänge bis zum Jahre 1766 zurückreichen, erfuhr eine bedeutende Vervollkommnung durch CHRISTIAN HANSENS Forschungen über das physiologische Verhalten der Brauereihefen und die Einführung der Hefereinzucht in die Brauerei, die durch P. LINDNER auf die Brennerei übertragen wurde. Wichtig war für die Kunsthefebereitung die von R. KOCH ausgearbeitete Methode der Bakterienreinkultur und die Einführung der Verwendung der Milchsäurereinkultur in die Brennerei durch das Institut für Gärungsgewerbe. Durch Aufstellung des Systems der natürlichen Hefereinzucht durch DELBRÜCK und seine Mitarbeiter wurde das Verfahren der Kunsthefebereitung immer weiter vervollkommnet. Vereinfacht wurde sie durch Einführung der Verwendung technischer Säuren durch EFFRONT und BÜCHELER. Das 19. Jahrhundert brachte auch den Übergang vom Hand- zum Maschinenbetrieb und eine Vervollkommnung der Destillierapparate. Es brachte uns den Übergang vom Einblasenapparat, der, sofern eine höhere Gradstärke erreicht werden sollte, eine wiederholte Destillation notwendig machte, zu dem vom Rittergutsbesitzer JOH. H. LEBRECHT PISTORIUS in Weißensee bei Berlin erfundenen Zweiblasenapparat und 1822 die Einführung der Destillation mit direktem Dampf durch Sir ANTON PERRIER aus Cork in Irland. Aus dem Zweiblasenapparate hat sich im Laufe der Zeit der kontinuierliche Destillationsapparat entwickelt, der imstande ist, Spiritus von 94 *Gew.-%* und darüber durch einmalige Destillation zu liefern. Einen ganz besonderen technischen Fortschritt für alle Brennereien bedeutete die Einführung des Hochdruckdampfverfahrens durch HENZE im Jahre 1873. Die Verwendungsmöglichkeiten des Spiritus zu technischen Zwecken waren zu Anfang

des 20. Jahrhunderts sehr gesteigert, eine Entwicklung, die durch den Krieg und seine Nachwirkungen sehr gehemmt wurde. In neuester Zeit wird der technische Spiritus mit Erfolg wieder zu allen möglichen Kraftzwecken verwendet.

A. Rohstoffe.

Die in der Spiritusfabrikation gebräuchlichen Rohstoffe lassen sich ihrer chemischen Zusammensetzung nach in 4 Gruppen einteilen.

Die 1. Gruppe enthält die stärkemehlhaltigen Rohstoffe. Diese können nicht ohne weiteres der Gärung unterworfen werden, sondern es ist nötig, die Stärke erst in Zucker zu verwandeln. Dies geschieht durch Kochen mit verdünnten Säuren oder durch Einwirkung eines Enzymes, der Diastase, auf die Stärke. Als Lieferant für die Diastase werden die verschiedenen Getreidearten benutzt, die in gemälztem Zustande größere Mengen Diastase enthalten. Außerdem kommen noch verschiedene Pilzarten hierfür in Betracht. Speziell in Deutschland dienen hauptsächlich stärkemehlhaltige Rohmaterialien zur Alkoholgewinnung. Zu ihnen gehören die Kartoffel, Trockenkartoffel, die verschiedenen Getreidearten, Mais, Reis, Dari, Hirse, Buchweizen, Kastanien, Bohnen, Erbsen, Manioka, Bananen, Topinambur sowie die Rückstände der Stärkefabrikation.

Die 2. Gruppe enthält die zuckerhaltigen Körper, aus denen Alkohol direkt durch Gärung und nachfolgende Destillation gewonnen werden kann. Zu dieser Gruppe gehören vor allem sämtliche Rübenarten und das Zuckerrohr, die Abfallprodukte der Zuckerfabrikation, wie die Melasse, ferner verschiedene zuckerhaltige Früchte und Wurzeln, Blüten und sonstige Pflanzenteile.

Zur 3. Gruppe gehören die alkoholhaltigen Rohstoffe, aus denen der Alkohol durch einfache Destillation gewonnen werden kann. Hierzu gehören Bier und Wein und die Abfälle bei der Wein- und Bierbereitung.

Die 4. Gruppe enthält die cellulosehaltigen Rohstoffe, wie Holz und Torf, und die Ablaugen der Zellstoffabrikation, die Sulfitlaugen.

5. Anhangsweise wird zum Schluß der synthetische Alkohol behandelt, der ohne Gärung nach rein chemischen Verfahren aus einfachen Kohlenstoffverbindungen gewonnen wird.

I. Stärkemehlhaltige Rohstoffe.

1. Kartoffel. Die Heimat der Kartoffel ist Amerika, u.zw. nach A. v. HUMBOLDT wahrscheinlich Chile. Die Einwohner unterscheiden dort zweierlei Arten von Kartoffeln, die Kartoffeln vom wilden Lande, deren Knollen klein und etwas bitter sind, und die Kartoffel, welche angebaut wird und Pogny heißt. In Mexiko wächst sie nach A. v. HUMBOLDT in den höchsten und kältesten Teilen der Kordilleren und Anden, wo man sie durch Frierenlassen und Trocknen konserviert. Man bezeichnet dort die getrocknete Kartoffel als Chuno. Die Zusammensetzung des Chunos ist nach PAROW (*Ztschr. Spiritusind.* 28, 405 [1905]) folgende:

Wasser	14,54%	Fett	0,52%	Rohfaser	1,65%
Protein	6,00%	Stickstofffreier Extrakt	74,00%	Asche	2,14%

Die Kartoffelpflanze, Solanum tuberosum oder esculentum, wurde im Jahre 1585 von FRANZ DRAKE in England eingeführt. Von dort aus verbreitete sie sich über die Niederlande und Frankreich nach Deutschland, wo ihr Anbau allerdings erst nach dem Dreißigjährigen Krieg eine weitere Verbreitung fand.

Die ersten Mitteilungen über die Möglichkeit, die Kartoffeln zur Alkoholerzeugung zu verwenden, stammen aus dem Jahre 1747 (SCHROHE, *Ztschr. Spiritusind.* 1895, 61). Nach anderen Berichten soll hierüber bereits im Jahre 1682 von JOH. JOACHIM BECHER geschrieben worden sein. Die erste Kartoffelbrennerei in Deutschland wurde in Monsheim in der Pfalz errichtet. Die Verarbeitung der Kartoffel begegnete anfangs großen Schwierigkeiten. Nach W. SCHMIDT (Die Branntweinbrennerei auf der höchsten Stufe der jetzigen Zeit, 1809) bestand am Anfang des 19. Jahrhunderts in Polen eine große Kartoffelbrennerei, die jedoch wieder einging, da sie zu viel Arbeitskräfte benötigte. Nach SCHMIDT besaß der damals erzeugte Kartoffelbranntwein einen erdigen Geschmack.

In Deutschland wurden vor dem Kriege jährlich etwa 45 Million. *t* Kartoffeln geerntet. Hiervon wurden etwa 2 -2,5 Million. *t* zur Spiritusfabrikation verwendet. Die Zahl der zum Anbau

gelangenden Kartoffelsorten war vor dem Kriege sehr groß. Nach Mitteilungen der deutschen Kartoffelkulturstation wurden im Jahre 1913 insgesamt 300 verschiedene Kartoffelsorten namhaft gemacht.

J. F. HOFFMANN untersuchte 160 Proben der Kartoffelernte 1911. Er stellte folgenden Stärkegehalt und Eiweißgehalt fest:

	Stärke in Prozenten	Eiweiß in Prozenten		Stärke in Prozenten	Eiweiß in Prozenten
Richters Imperator	15,7–20,9	1,8–2,8	Böhms Erfolg	16,6–23,3	2,1–3,1
Dabersche	15,8–22,6	2,5–3,4	Vater Rhein	14,5–21,3	2,5–3,9
Jubel	14,7–20,6	2,4–3,4	Lucya	17,2–20,0	2,6–3,9
Wohltmann 34	14,8–22,0	2,0–3,2	Geh. Rat Haas	16,2–21,7	2,3–3,8
Prof. Wohltmann	*14,0–21,9*	*1,9–3,2*	*Schnellerts*	*16,9–22,1*	*2,4–4,1*

Der Stärkegehalt der Kartoffeln ist durch den Krieg und die Nachkriegszeit ganz erheblich zurückgegangen. Erst in der allerneuesten Zeit ist man mit Erfolg bestrebt, durch richtige Sortenwahl wieder typische Brennereikartoffeln zu züchten, die sich von Eßkartoffeln durch einen besonders hohen Stärkegehalt auszeichnen.

Der Zuckergehalt der Kartoffel schwankt zwischen 0,4 und 3,0%. Meist zeigt sie auch noch einen geringen Gehalt an Pentosanen. Der Eiweißgehalt schwankt zwischen 0,6 und 4,1%. Hiervon ist nur ein geringer Teil als wirkliches Eiweiß vorhanden. 30–56% des Stickstoffes enthält die Kartoffel in Form von Amidstickstoff. Nach SCHULZE ist letzterer hauptsächlich als Asparagin in der Kartoffel vorhanden. Sie enthält noch geringe Mengen Ammoniaksalze und Solanin. Der Solaningehalt beträgt 0,017–0,107%. F. MORGENSTERN (Landw. Versuchsstationen 65, H. 5) fand in Speisekartoffeln durchschnittlich 0,0125%, in Futterkartoffeln 0,0058%, im allgemeinen in gelben Kartoffeln mehr als in roten. Besonders große Mengen Solanin wies er in Kartoffeln nach, deren Schalen durch das Licht grün geworden waren.

An Säuren sind enthalten Oxal-, Citronen-, Pektin- und Arabinsäure. Der Rohfasergehalt schwankt nach SAARE zwischen 1,33 und 2,58%. Der Aschengehalt zwischen 2,2 und 5,8%.

Aschenbestandteile nach C. v. WOLFF:

	Maximum in Prozenten	Minimum in Prozenten	Mittel in Prozenten		Maximum in Prozenten	Minimum in Prozenten	Mittel in Prozenten
Kali	73,61	43,95	60,37	Phosphorsäure	27,14	8,39	17,33
Natron	16,93	0,00	2,62	Schwefelsäure	14,89	0,44	6,49
Kalk	6,23	0,51	2,57	Kieselsäure	8,11	0,00	2,13
Magnesia	13,58	1,32	6,69	Chlor	10,75	0,85	3,11
Eisenoxyd	7,18	0,04	1,18				

Auf Grund zahlreicher Untersuchungen wurde von MAERCKER, BEHREND und MORGEN (1879) eine Tabelle aufgestellt zur Bestimmung des Stärkegehaltes der Kartoffeln nach dem *spez. Gew.*, die von FOTH revidiert wurde und heute noch Geltung hat.

Tabelle zur Bestimmung des Stärke- und Trockengehaltes der Kartoffeln nach dem *spez. Gew.*

Nach BEHREND, MAERCKER und MORGEN (1879), revidiert und erweitert von G. FOTH (1907).

Gewicht von 5000 *g* Kartoffeln unter Wasser *g*	*Spez. Gew.*	Stärkewert %	Gewicht von 5000 *g* Kartoffeln unter Wasser *g*	*Spez. Gew.*	Stärkewert %	Gewicht von 5000 *g* Kartoffeln unter Wasser *g*	*Spez. Gew.*	Stärkewert %	Gewicht von 5000 *g* Kartoffeln unter Wasser *g*	*Spez. Gew.*	Stärkewert %
290	1,0616	10,0	390	1,0846	14,9	490	1,1086	20,1	590	1,1338	25,4
295	1,0627	10,2	395	1,0858	15,2	495	1,1099	20,3	595	1,1351	25,7
300	1,0638	10,5	400	1,0870	15,4	500	1,1111	20,6	600	1,1364	26,0
305	1,0650	10,7	405	1,0881	15,7	505	1,1123	20,8	605	1,1377	26,3
310	1,0661	11,0	410	1,0893	15,9	510	1,1136	21,1	610	1,1390	26,6
315	1,0672	11,2	415	1,0905	16,2	515	1,1148	21,4	615	1,1403	26,8
320	1,0684	11,5	420	1,0917	16,4	520	1,1161	21,7	620	1,1416	27,1
325	1,0695	11,7	425	1,0929	16,7	525	1,1173	21,9	625	1,1429	27,4
330	1,0707	11,9	430	1,0941	17,0	530	1,1186	22,2	630	1,1442	27,7
335	1,0718	12,2	435	1,0953	17,2	535	1,1198	22,5	635	1,1455	28,0
340	1,0730	12,4	440	1,0965	17,5	540	1,1211	22,7	640	1,1468	28,2
345	1,0741	12,7	445	1,0977	17,7	545	1,1224	23,0	645	1,1481	28,5
350	1,0753	12,9	450	1,0989	18,0	550	1,1236	23,3	650	1,1494	28,8
355	1,0764	13,2	455	1,1001	18,2	555	1,1249	23,5	655	1,1507	29,1
360	1,0776	13,4	460	1,1013	18,5	560	1,1261	23,8	660	1,1521	29,4
365	1,0787	13,7	465	1,1025	18,7	565	1,1274	24,1	665	1,1534	29,6
370	1,0799	13,9	470	1,1038	19,0	570	1,1286	24,3	670	1,1547	29,9
375	1,0811	14,2	475	1,1050	19,3	575	1,1299	24,6	675	1,1561	30,2
380	1,0822	14,4	480	1,1062	19,5	580	1,1312	24,9	680	1,1574	30,5
385	1,0834	14,7	485	1,1074	19,8	585	1,1325	25,2	685	1,1587	30,8

Für den Spiritusfabrikanten, der den in der Brennerei benötigten Rohstoff selbst züchten muß, ist der wichtigste Bestandteil der Kartoffel das Stärkemehl, oder, vom brennereitechnischen Standpunkt richtiger ausgedrückt, der Stärkewert, d. h. die Summe der in der Rohfrucht enthaltenen vergärbaren Kohlehydrate. Diese bestehen vorwiegend aus Stärke und zum geringeren Teile aus Zucker. Bestimmen läßt sich der Stärkewert in einer für die Praxis ausreichenden Weise nach dem *spez. Gew.* Die Kartoffel besteht zum größten Teil aus Wasser und Stärke. Das *spez. Gew.* der Stärke ist wesentlich höher als das der übrigen Bestandteile der Kartoffel. Dieses beträgt nach SAARE 1,65, nach PAROW in Wasser bestimmt 1,648, in Toluol bestimmt 1,513. Je höher demnach das zwischen 1,06—1,16 schwankende *spez. Gew.* der Kartoffel ist, desto höher wird der Stärkegehalt derselben sein.

Um das *spez. Gew.* der Kartoffel festzustellen, benutzt man verschiedene Methoden. Da der Stärkegehalt der einzelnen Kartoffeln sehr verschieden ist, wählt man zweckmäßig Methoden, die die Anwendung größerer Kartoffelmengen gestatten, um eine bessere Durchschnittsprobe zu erhalten.

Am meisten Verwendung finden die Kartoffelwagen nach REIMANN (Abb. 201) und nach PAROW (Abb. 202). Den Untersuchungsmethoden liegt die Ermittelung des *spez. Gew.* nach dem Prinzip des ARCHIMEDES zugrunde. Zunächst wird das Gewicht einer bestimmten Menge Kartoffeln (5 *kg*) unter Wasser festgestellt. Durch Abziehen des Gewichtes unter Wasser von dem Gewichte derselben Kartoffelmenge über Wasser erhält man das Volumen und kann sich hieraus das *spez. Gew.* berechnen. Zur Bequemlichkeit ist den Wagen stets eine Tabelle beigefügt, aus welcher der dem Gewichte unter Wasser entsprechende Stärkegehalt gleich abgelesen werden kann. Bei der PAROWschen Wage ist der eine Hebelarm der Dezimalwaage in eine Skala eingeteilt. Mit Hilfe eines Schiebegewichtes wird das Einstellen der Wage bewirkt und dann der Stärkegehalt an der Skala direkt abgelesen.

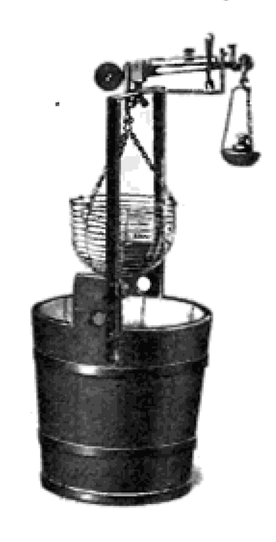


Abb. 201. REIMANNsche Wage.

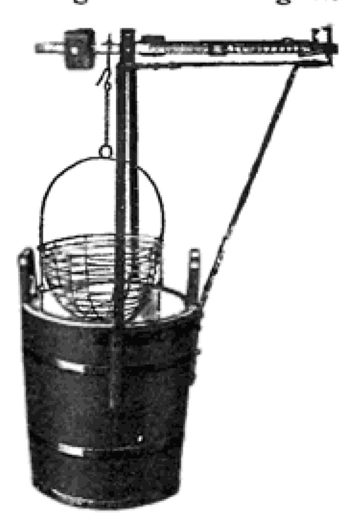


Abb. 202. PAROWsche Wage.

Bei allen in der Praxis angewendeten Methoden ist es notwendig, eine gute Durchschnittsprobe der Kartoffel zu entnehmen und diese grundlich zu reinigen. Da beim Trocknen der Kartoffeln auch ihr eigener Wassergehalt vermindert werden würde, was eine Einschrumpfung der Kartoffeln und eine Änderung des *spez. Gew.* zur Folge hatte, so verwendet man die Kartoffeln meist im feuchten Zustande und nimmt dann statt 5000 *g* trockener Kartoffeln 5050 *g* nasser Kartoffeln. Das Wasser, in dem die Kartoffel gewogen wird, muß eine Temperatur von 17,5° besitzen. Zur Untersuchung können nur gesunde Kartoffeln verwendet werden. Im Wasser schwimmende Kartoffeln müssen zerschnitten werden, da sie mit Gas gefüllte Höhlungen enthalten. Nach SAARE ergeben erfrorene und wieder aufgetaute Kartoffeln bei obigen Untersuchungsmethoden einen zu hohen Stärkegehalt.

Die z. Z. der Ernte angelieferten Kartoffeln müssen, da sie nicht auf einmal in der Brennerei verarbeitet werden können, für längere Zeit (bis zu 9 bis 10 Monaten) in Kellern oder Mieten aufbewahrt werden. Während dieser Lagerung gehen in der Knolle ständig enzymatische und speziell Atmungsvorgänge vor sich, wodurch ein Verlust der Kartoffeln an Trockensubstanz eintritt. Die Größe der

Verluste ist abhängig von dem Enzymgehalte der Kartoffeln und der Lagerungstemperatur. Je höher die Temperatur, desto größer die Verluste. Hierbei findet ständig eine Überführung von Stärke in Zucker und eine Zersetzung (Veratmung) des Zuckers zu Kohlensäure und Wasser unter Wärmebildung statt. Veratmung und Zuckerbildung halten sich nach MÜLLER-THURGAU (*Ztschr. Spiritusind.* 27, 76 [1904]) bei 6—8° das Gleichgewicht. Bei niedrigerer Temperatur wird die Atmung schwächer und hört bei —2° ganz auf. Die Kartoffeln werden dann infolge Anreicherung an Zucker süß. Die Stärkeverluste betragen nach WOLLNY 1,2—2,1% bei normaler Atmung; bei sehr warmer Atmung können sie nach NOBBE bis zu 46,6% steigen. Verringert werden können die Verluste durch Herabsetzung der Lagerungstemperatur. Größere Verluste entstehen auch durch die im Frühjahr stets auftretende Keimung der Kartoffeln. Diese betragen nach C. KRAMER bei 1—2 *cm* Keimlänge 3,2%, bei 2—3 *cm* 5,3% und bei 3—4 *cm* Keimlänge bis zu 9,9% der Gesamtstärke. Ein Gewichtsverlust tritt auch auf durch Wasserverdunstung der Kartoffeln. Bei größerer Wasserverdunstung als Veratmung kann es vorkommen, daß der Stärkegehalt der Kartoffeln zunimmt, trotzdem ein Stärkeverlust besteht. Die größten Verluste treten während der Lagerung der Kartoffeln durch Fäulnis ein. Die Fäulnis wird stets durch starke Erhitzung der Kartoffeln eingeleitet. Eiweißreiche Kartoffeln erhitzen sich nach DELBRÜCK stärker als eiweißarme. Nach HENNEBERG wird die Widerstandsfähigkeit der Kartoffelsorten gegen Fäulnisbakterien begünstigt durch hohen Zuckergehalt der Kartoffeln. Krankheitserscheinungen während der Vegetationsperiode begünstigen ebenfalls die Fäulnis.

2. Trockenkartoffel. Um den bei der Lagerung der Kartoffeln unvermeidlichen Verlusten vorzubeugen, wird schon seit etwa 25 Jahren eine große Menge durch Trocknung konserviert. Man unterscheidet je nach der Herstellungsweise 2 Arten von Trockenkartoffeln: Kartoffelschnitzel und Kartoffelflocken. Erstere werden durch Trocknung mittels direkter Heizgase erzeugt. Zur Herstellung der Flocken werden die Kartoffeln erst mit Dampf unter geringem Druck gekocht und dann durch Pressen zwischen zwei mit Dampf geheizten Walzen getrocknet. In bezug auf Zusammensetzung und Nährwert ähneln die Trockenkartoffeln sehr dem Mais. Ihr Stärkegehalt ist je nach dem Gehalte der Rohkartoffeln sehr verschieden, jedoch nicht derartigen Schwankungen unterworfen wie der des Maises. Der Wert der beiden Sorten als Brennereirohstoff ist der gleiche (vgl. auch Kartoffeltrocknung).

Zusammensetzung einiger Trockenkartoffelproben nach PAROW:

	Wasser	Asche	Faser	Protein	Fett	Stickstofffreie Extraktstoffe
Schnitzel	9,5—17,4	3,3—4,1	1,3—2,1	6—6,9	0,1—0,2	70,6—78,1
Flocken	11,7—15,2	—	1,9—2,7	5,5—6,9	0,1—0,4	72—78

3. Gerste. Stammpflanze Hordeum vulgare. Sie dient bei der Alkoholfabrikation nicht nur ihres Stärkegehaltes wegen als Rohmaterial, sondern wird hauptsächlich als Diastaselieferant benutzt. Sie hat ebenso wie die anderen Getreidearten die Eigenschaft, bei der Keimung das die Umwandlung der Stärke in Zucker bewirkende Enzym, die Diastase, zu bilden. Sie wird hierzu in weit ausgedehnterem Maße verwendet als die anderen Getreidearten, weil sie billiger ist als diese, auch mehr Diastase bilden kann und sich leichter mälzen läßt. Man verwendet in der Brennerei zu Mälzereizwecken nicht die wertvollen großkörnigen 2zeiligen Gersten, die eine verhältnismäßig große Alkoholausbeute liefern würden, sondern meist die billigen kleinkörnigen 4- und 6zeiligen. Die wertbestimmenden Eigenschaften der Gerste sind in erster Linie neben dem Stärkegehalt der Eiweißgehalt und die Keimfähigkeit. Eine gute Brennereigerste muß, sofern sie zu Mälzereizwecken verwendet wird, einen hohen Eiweißgehalt und eine Keimfähigkeit von mindestens 96—98% besitzen. Die Keimfähigkeit wird bestimmt, indem man Gerste unter bestimmten Bedingungen in mit Quetschhahn versehenen Trichtern (Keimapparat nach SCHÖNFELD) weicht und nach 48^{h} durch Auszählen die gekeimten Körner bestimmt.

Nach KÖNIG enthält die Gerste im Mittel von 544 Analysen: Wasser 12,95%, Eiweiß 9,68%, Faser 4,40%, Asche 2,50%, stickstofffreie Extraktstoffe 68,51%.

4. Roggen, Stammpflanze: Secale cereale, wird sowohl als Maischmaterial als auch als Diastaselieferant in der Brennerei und Preßhefefabrikation verwendet. Zur Alkoholfabrikation benutzt man in der Getreidebrennerei die großkörnigen schweren Roggensorten, während zur Hefefabrikation meist die kleinkörnigen für sich allein oder gemischt mit großkörnigen Verwendung finden. Der Roggen zeichnet sich vor den übrigen Getreidesorten dadurch aus, daß er bereits im Rohkorne Diastase in großer Menge enthält (WINDISCH und JETTER, *Ztschr. Spiritusind.* **1907**, 541), die imstande ist, fast die gesamte Stärke des Kornes in Zucker zu verwandeln. Das aus Roggen hergestellte Grünmalz ist dem Gerstenmalz an Diastasegehalt ebenbürtig; trotzdem wird es zu Mälzereizwecken nur wenig verwendet, da es sich auf der Tenne schwer bearbeiten läßt. Nach Untersuchungen von H. LANGE, HAYDUCK und HENNEBERG enthält er einen Giftstoff, der auf gewisse Bakterienarten und untergärige Hefen eine Giftwirkung ausüben kann. Nach Untersuchungen ELLRODTS können durch diese Giftwirkung in Brennereien, die mit untergäriger Bierhefe arbeiten, Betriebsstörungen hervorgerufen werden. Die Giftwirkung ist nach ELLRODT bereits im eingeteigten Korn vorhanden und nimmt bei der Maischbereitung ständig zu. Sie ist am stärksten direkt nach der Verzuckerung, wird aber durch die Säuerung mittels Milchsäurebakterien oder durch Zusatz von technischen Säuren wieder vollkommen aufgehoben. Nach HAYDUCK und HENNEBERG sind vor allem Calciumsalze geeignet, die Giftwirkung aufzuheben.

Mittlere Zusammensetzung des Roggens nach KÖNIG: Wasser 13,37%, Eiweiß 11,19%, Fett 1,68%, Faser 2,16%, Asche 2,24%, stickstofffreie Extraktstoffe 69,36%.

5. Weizen, Stammpflanze: Triticum vulgare, mit zahlreichen Varietäten und Rassen. Der Weizen wird hauptsächlich zur Kornbrennerei, seltener zur Hefefabrikation verwendet. Auch in ersterer dient er meist nur zur Herstellung von Spezialbranntweinen, da er als Rohmaterial für die Spiritusgewinnung meist einen zu hohen Preis besitzt. Ausgedehntere Verwendung findet er als Malz bei der Geneverfabrikation in Belgien. In Deutschland wird er zur Malzbereitung in der Brennerei kaum benutzt.

Mittlere Zusammensetzung nach KÖNIG: Wasser: 13,40%, Eiweiß 12,50%, Fett 1,85%, stickstofffreie Extraktstoffe 68,70%, Faser 2,0%, Asche 1,75%.

Eiweißgehalt und Stärkegehalt schwanken ebenso wie der des Roggens innerhalb weiter Grenzen; doch ist der Stärkegehalt meist etwas höher als der des Roggens und der Gerste. Der Pentosangehalt und der Gehalt der Asche an Kali und Phosphorsäure ist etwas geringer. Wie der Roggen enthält auch der Weizen einen für gewisse Mikroorganismen sehr giftigen Stoff.

6. Hafer, Stammpflanze: Avena sativa, findet in der Kornbrennerei und Hefefabrikation als Maischmaterial nur sehr geringe Verwendung; dagegen wird er in der Kartoffelbrennerei zu Mälzereizwecken vielfach benutzt, trotzdem das Hafermalz nur einen geringen Diastasewert besitzt. Man verwendet ihn daher nicht rein, sondern mit $^2/_3$ Gerste gemischt. Infolge seines Gehaltes an flüssigem Fett beeinflußt er die Gärung günstig (Verhinderung der Schaumgärung) und wirkt infolge seines Gehaltes an Salzen auf die Gärwirkung der Hefe anregend. Das Fett bzw. der ätherische Auszug enthält nach TÖPPLER 11,49% Lecithin. Im Gegensatze zum Roggen und Weizen wirkt er nicht giftig auf Bierhefe.

Mittlere Zusammensetzung nach KÖNIG: Wasser 12,81%, Eiweiß 10,25%, Fett 5,27%, stickstofffreie Extraktstoffe 59,68%, Faser 9,97%, Asche 3,02%.

Nach MITZAKEW schwankt der Eiweißgehalt zwischen 9,7 und 13,72%, der Gehalt an stickstofffreien Extraktstoffen zwischen 55,73 und 57,98%. Der Pentosangehalt ist nach TOLLENS zuweilen recht hoch, bis zu 15,04%. Die Asche enthält weniger Kali und Phosphorsäure als die der übrigen Getreidearten, dagegen mehr Kieselsäure.

7. Mais, Stammpflanze: Zea mays. Der Mais wurde vor dem Kriege in Deutschland fast nur in gewerblichen Brennereien verarbeitet; in den Nachkriegsjahren hat die Maisverarbeitung auch in landwirtschaftlichen Brennereien immer mehr Verbreitung gefunden.

Die Zusammensetzung des Maises ist je nach der Provenienz sehr verschieden. Besonders der Wasser- und Stärkegehalt ist außerordentlichen Schwankungen unterworfen. Der Wassergehalt ist abhängig von der Lagerzeit. Direkt nach der Ernte ist er am größten und nimmt mit der Lagerung ständig ab. Nach SCILAGYI (*Ztschr. Spiritusind.* **1898**, 414) beträgt er im Oktober 24—26% und nach 10monatiger Lagerung nur noch 12% im August.

Zusammensetzung nach KÖNIG:

	in Prozenten	Mittel		in Prozenten	Mittel
Wasser	4,68–21,20	13,32	Rohfaser	0,99– 7,58	2,65
Eiweiß	5,57–14,38	9,58	Asche	0,51– 3,92	1,47
Fett	1,64–12,01	5,09	Stickstofffreier Extrakt	52,09–73,78	67,89

Beim Einkauf für Brennereizwecke ist vor allem darauf zu achten, daß der Mais einen möglichst geringen Wassergehalt besitzt. Je geringer der Wassergehalt, desto größer der Starkegehalt und dementsprechend die Ausbeute an Alkohol. Sehr wenig Wasser enthält gewöhnlich der havarierte, getrocknete Mais, meist nur 4–6%. Da der Preis desselben niedriger ist als der des gesunden Maises, so ist er für die Brennerei sehr gesucht. Nicht geeignet ist er für die Hefefabrikation, da die Haltbarkeit der daraus erzeugten Hefe meist sehr mäßig ist. In neuerer Zeit trocknet man den havarierten Mais häufig unter Anwendung von schwefliger Säure. Dieser Mais besitzt gewöhnlich eine schöne gelbe Farbe, neigt nicht zur Schimmelbildung und hat einen eigenartig säuerlichen Geruch. In Brennereien gibt er häufig zu Klagen Anlaß, da die aus solchem Maise hergestellten Maischen meist schlecht vergären. Verschiedentlich wurde auch das Auftreten von Krankheiten unter dem Viehstand nach Verfütterung der aus solchem Mais hergestellten Schlempe beobachtet.

8. Reis, Stammpflanze: Oryza sativa, findet in Deutschland kaum in der Brennerei Anwendung, dagegen häufig in Italien und in den Tropen. Er dient vielfach zur Arrakfabrikation Zusammensetzung nach KÖNIG:

	Prozente		Prozente		Prozente
Wasser	12,18	Fett	2,08	Asche	3,57
Eiweiß	6,38	Rohfaser	6,51	Stickstofffreier Extraktstoff	69,28

9. Hirse findet ebenfalls in Deutschland nur wenig Verwendung als Maischmaterial in der Brennerei. In Rußland wird sie vielfach zu Mälzereizwecken benutzt. Zusammensetzung der Kolbenhirse nach KÖNIG:

	Prozente		Prozente		Prozente
Wasser	8,60	Eiweiß	11,81	Asche	2,65
Fett	3,12	Rohfaser	12,38	Stickstofffreier Extrakt	61,44

Dari, Sorghohirse, Negerkorn, enthält nach MAERCKER 60—65% Stärkemehl.

10. Manioka, Stammpflanze: Manihot utilissima. Die Maniokawurzel wird in den Tropen vielfach als menschliches Nahrungsmittel benutzt. Zuweilen dient sie dort auch zur Spiritusfabrikation. In neuerer Zeit kommt sie in getrocknetem Zustande nach Europa, wo sie speziell in Frankreich und Belgien, vereinzelt auch in Deutschland als Rohmaterial der Spiritus- und Preßhefefabrikation Verwendung findet.

Zusammensetzung nach RANSOHOFF:
Wasser 14,00%, Eiweiß 2,06%, Zucker 1,90; Stärkewert 67,40%.

11. Buchweizen findet zur Spiritusfabrikation nur selten Verwendung; dagegen wird er in der Hefefabrikation nach dem Wiener Verfahren angewendet, um die Bildung des Hefeschaums zu befördern. Es ist zweckmäßig, den Buchweizen im ganzen Korne einzukaufen, da die im Handel befindlichen Buchweizenmehle häufig stark verfälscht sind.

Zusammensetzung nach KÖNIG:

	Ungeschält (in Prozenten)	Geschält (in Prozenten)		Ungeschält (in Prozenten)	Geschält (in Prozenten)
Wasser	13,27	12,68	Rohfaser	11,44	1,65
Eiweiß	11,41	10,21	Asche	2,38	1,68
Fett	2,68	1,90	Stickstofffreier Extrakt	58,79	71,70

12. Erbsen. Zusammensetzung nach KÖNIG:
Wasser 13,30%, Eiweiß 23,35%, Fett 1,88%, Rohfaser 5,57%, Asche 2,75%, stickstofffreier Extrakt 52,65%.

13. Pferdebohnen werden neuerdings als eiweißhaltiges Zumaischmaterial in der Preßhefefabrikation verwendet.

Zusammensetzung nach KÖNIG im Mittel:

	Prozente		Prozente		Prozente
Wasser	14,00	Fett	1,68	Asche	3,10
Eiweiß	25,68	Rohfaser	8,25	Stickstofffreier Extrakt	47,29

14. Lupinen werden ebenfalls wegen ihres Eiweißgehaltes in der Preßhefeindustrie verwendet. Zusammensetzung nach KÖNIG im Mittel:

	Prozente		Prozente		Prozente
Wasser	14,71	Fett	4,25	Asche	3,54
Eiweiß	37,79	Rohfaser	14,23	Stickstofffreier Extrakt	25,49

15. Sojabohnen. Zusammensetzung nach KÖNIG: Wasser 10,14%, Eiweiß 33,74%, Fett 19,15%, Rohfaser 4,68%, Asche 5,24%, stickstofffreie Extraktstoffe 27,09%.

16. Kastanien. Zusammensetzung nach KÖNIG: Wasser 39,82%, Eiweiß 3,80%, Fett 2,49%, Rohfaser 8,09%, Asche 2,09%, stickstoffreie Extraktstoffe 43,71%. Nach E. LAVES (*Ztschr. Spiritusind.* **1902**, 471) enthalten die Roßkastaniensamen 8,0% Eiweiß, 7,0% Rohfett, 77,0% stickstofffreie Extraktstoffe und 2,6% Asche. Die stickstofffreien Extraktstoffe bestehen aus 50% Stärke und Hemicellulose, 14% Rohrzucker, 13% Glucosiden und 0,2% Gerbstoff. Nach LAVES beträgt die Ausbeute aus 100 *kg* 25 *l* Alkohol.

17. Eicheln. Zusammensetzung nach KÖNIG: Wasser 37,12%, Eiweiß 4,11%, Fett 3,05%, Rohfaser 8,95%, Asche 1,50%, stickstofffreie Extraktstoffe 45,27%.

18. Pülpe ist ein Abfallprodukt der Stärkefabrikation. Sie zeigt je nach den Rohmaterialien und der Einrichtung der Fabrik, in welcher sie erzeugt wird, eine wechselnde Zusammensetzung. Der Wassergehalt schwankt zwischen 96 und 90%. In der Trockensubstanz enthält schlecht ausgewaschene und geriebene Pülpe 70 bis 80%, gute Pülpe 50—60% und Pülpe aus vorzüglich arbeitenden Stärkefabriken etwa 45% Stärke. Die leichtverderbliche Naßpülpe kann durch Trocknen auf besonderen Trockenapparaten in haltbare Trockenpülpe übergeführt werden.

Die chemische Zusammensetzung der Naßpülpe als auch der Trockenpülpe ist großen Schwankungen unterworfen, da der Gehalt an vergärbaren Kohlehydraten von dem Grade der Auswaschung und dem beim Trocknen angewendeten Verfahren abhängig ist.

Naßpülpe kann in Brennereien auf Spiritus nur verarbeitet werden, sofern die Brennerei gleichzeitig mit einer Stärkefabrik betrieben wird. Da die Ausbeute aus Naßpülpe nur gering ist, dient sie hier vorwiegend nur zum Strecken von Kartoffel- oder Maisschlempe. Trockenpülpe wird nur ausnahmsweise verarbeitet. Die Pülpeschlempe hat nur einen geringen Nähr- und Futterwert.

II. Zuckerhaltige Rohstoffe.

Von den zuckerhaltigen Rohstoffen kommen in erster Linie sämtliche Rübenarten (Zuckerrübe, Runkelrübe, Wrucken u. dgl.) und die Melasse in Betracht. In Deutschland sind von den Rübenarten vornehmlich die Zuckerrüben während des Weltkrieges und in einigen Kampagnen der Nachkriegszeit im „Zwischenbetrieb" auf Spiritus verarbeitet worden. Unter normalen Verhältnissen ist in Deutschland die Verarbeitung von Rüben in landwirtschaftlichen Brennereien verboten; dagegen werden in Frankreich große Mengen Alkohol aus Zuckerrüben erzeugt. Die Melasse wird in einigen gewerblichen Melassebrennereien auf Spiritus verarbeitet; im Ausland, Frankreich, England und Amerika, dagegen in großen Mengen.

1. Zuckerrübe, Stammpflanze: Beta cida altissima. Der Zuckergehalt schwankt zwischen 8—18%. Er besteht in der Hauptsache aus Rohrzucker; doch enthalten die Rüben auch 0,13—0,28% Invertzucker und geringe Mengen Raffinose. Letztere Zuckerart tritt nach STAMMER besonders in Jahren auf, in denen durch Kälte und Nässe Wachstumsstörungen hervorgerufen wurden.

Der Nichtzucker der Rüben besteht aus Cellulose, Pflanzensäuren (Glykolsäure, Glyoxylsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Tricarballylsäure, Aconitsäure, Citronensäure, Oxycitronensäure), Gummiarten (Metarabin, Arabinsäure, Paraarabin, Galaktan), Rübenfarbstoff, Fetten und Harzen (Phytosterin, Rübenharzsäure), aromatischen Stoffen (Vanillin, Coniferin, Brenzcatechin), Eiweiß, Leucin, Asparagin, Glutamin, Tyrosin, Lecithin, Cholin, Betain, Citracinsäure. An anorganischen Stoffen enthalten sie Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium und Eisen, teils an organische Säuren, teils an Schwefelsäure, Kieselsäure, Phosphorsäure und Chlor gebunden.

2. Rübenmelasse. Die Melasse ist der technisch eingedickte Rübensaft, aus dem sich durch weitere Krystallisation Zucker nicht mehr gewinnen läßt. Sie besteht nach STAMMER aus 50% Zucker, 30% Nichtzucker und 20% Wasser. Vom Nichtzucker sind $^1/_3$ anorganische Substanzen, deren Hauptbestandteil das Kali ist. Die Zusammensetzung ist je nach der Beschaffenheit der Rüben und der Arbeitsweise verschieden. Man unterscheidet 3 Arten von Melassen, Rohzuckermelasse, Raffineriemelasse und Restmelasse. Die erste stammt aus den Zuckerfabriken, die Raffineriemelasse aus Raffinerien und die Restmelasse aus Betrieben, die die Melasse nach dem Strontianitverfahren entzuckern.

Durchschnittliche Zusammensetzung der Trockensubstanz dieser 3 Melassearten nach STOHMANN:

	Rohzuckermelasse in Prozenten	Raffineriemelasse in Prozenten	Restmelasse in Prozenten
Organische Substanz	90,80	90,90	94,7
Asche, frei von Kohlensäure	9,20	9,10	5,3
Gesamtzucker als Rohrzucker	64,30	61,60	63,1
Raffinose	–	–	15,1
Gesamtstickstoff	2,15	2,01	0,6
Eiweißstickstoff	0,11	0,07	0,05

Die Rübenzuckermelassen besitzen meist alkalische Reaktion. Vor dem Kriege wurden etwa 250 000 *dz* Melasse in Deutschland auf Spiritus verarbeitet; während des Krieges und in der Nachkriegszeit hat die Verarbeitung von Melasse erheblich zugenommen.

3. Zuckerrohrmelasse wird nur in außereuropäischen Ländern in der Brennerei verarbeitet. Sie dient zur Herstellung von Spiritus, Whisky, Arrak und Rum.

	Prozente		Prozente		Prozente
Wasser	26,50	Rohrzucker	35,3	Stickstoff	0,45
Asche	3,20	Invertzucker	19,8	Andere organische Stoffe	18,40

4. Obstarten. Von den übrigen zuckerhaltigen Rohstoffen werden in Deutschland in ausgedehnterem Maße nur die Obstarten und von diesen nur bestimmte Sorten benutzt. Diese finden jedoch keine Verwendung zur Herstellung von Sprit, sondern aus ihnen werden durch Gärung und nachherige Destillation und Rektifikation besonders charakterisierte Trinkbranntweine gewonnen. Am häufigsten verwendet man Pflaumen, Kirschen, Zwetschen, Reineclauden und Mirabellen. Die Heimat der Obstbrennerei in Deutschland ist Bayern, Baden, Württemberg und Hessen. Sehr verbreitet ist die Obstbrennerei auch in Elsaß-Lothringen.

Zuckergehalt der verschiedenen Obstarten nach KÖNIG:

	Invertzucker in Prozenten	Rohrzucker in Prozenten		Invertzucker in Prozenten	Rohrzucker in Prozenten
Äpfel	7,97	0,88	Stachelbeeren	7,10	1,05
Birnen	7,61	1,50	Johannisbeeren	6,64	0,06
Pflaumen	14,71	–	Himbeeren	4,38	0,95
Reineclauden	5,92	4,81	Heidelbeeren	5,92	–
Mirabellen	4,97	4,65	Brombeeren	5,30	0,48
Pfirsiche	3,66	5,62	Maulbeeren	9,19	–
Aprikosen	10,01	–	Preißelbeeren	1,53	–
Kirschen	11,17	–	Weintrauben	14,30	–

III. Alkoholhaltige Rohstoffe.

Unter ihnen ist es vor allem der Wein, der speziell in Frankreich, Italien und neuerdings auch in größerer Menge in Deutschland zur Bereitung von Weinsprit und Kognak Verwendung findet. Zur Kognakbereitung dienen hauptsächlich bessere Weine, während zur Weinspritbereitung auch kranke und geringe Weine benutzt werden können. Zur Spriterzeugung werden auch Wein, Weinhefe, Bierhefe, Tropfbier, Bierrückstände und Obsttreber herangezogen.

IV. Cellulosehaltige Rohstoffe.

Über die Gewinnung von Alkohol aus Holz, Torf, Sulfitablaugen, von denen nur die letztere z. Z. als Rohmaterial technische Bedeutung hat, s. S. 708.

V. Synthetischer Alkohol.

Als Rohstoffe kommen besonders Äthylen und äthylenhaltige Gase, auch Äthylchlorid und Acetaldehyd in Betracht, der neuerdings aus Acetylen leicht zugänglich geworden ist (daher auch die Bezeichnung Carbidspiritus).

B. Die technische Erzeugung des Alkohols.

Zur unmittelbaren Gewinnung des Alkohols sind nur diejenigen Stoffe geeignet, in denen er fertig gebildet vorhanden ist. Die übrigen Rohstoffe machen, je nachdem das Molekül der Stärke, des Zuckers oder der Cellulose abgebaut werden soll, eine verschiedene Vorbehandlung erforderlich, so daß sich auch hier die gleiche Unterteilung wie bei den Rohmaterialien empfiehlt. Es soll zunächst nur die Zubereitung der verschiedenen Rohstoffe bis zur Entstehung des Alkohols und erst anschließend daran die Gewinnung des Alkohols durch Destillation und seine etwaige Reinigung und weitere Verstärkung erörtert werden.

I. Alkoholerzeugung aus stärkemehlhaltigen Rohstoffen.

Die Verarbeitung der verschiedenen stärkemehlhaltigen Rohstoffe erfolgt im wesentlichen nach den gleichen Prinzipien. Nachdem sie einer gründlichen Reinigung unterzogen sind, erfolgt die Aufschließung der Stärke durch Verkleisterung, um den chemischen Abbau des Moleküls zu erleichtern. Sie wird meist durch Erhitzen mit Dampf unter Druck bewirkt; nur bei verschiedenen Getreidearten, namentlich Roggen und Gerste, werden die zerkleinerten und mit Wasser gemischten Rohstoffe unter Zusatz von etwas Malz längere Zeit bis fast auf die Verkleisterungstemperatur erwärmt. Die nunmehr aufgeschlossene Stärke wird der Verzuckerung (Maischprozeß) unterworfen, die nach 3 Verfahren durchgeführt werden kann: 1. mittels Säuren, 2. mittels Malzdiastase, 3. mittels Pilzdiastase (Amyloverfahren).

Für Deutschland ist das zweite dieser Verfahren weitaus am wichtigsten; die bei seiner Durchführung abfallende Schlempe hat sich als ein bewährtes Viehfutter erwiesen, welches umso wertvoller ist, als die deutschen Brennereien meist landwirtschaftliche Betriebe sind. Bei einer Verzuckerung der Stärke durch technische Säuren würde die Eignung der Schlempe als Viehfutter erheblich herabgesetzt werden; so kam es, daß das Verfahren der Verzuckerung mittels Säuren früher namentlich auf solche Gegenden beschränkt blieb, deren klimatische Verhältnisse der Malzbereitung ungünstig waren. In neuerer Zeit geht man in diesen Betrieben mehr und mehr zum Amyloverfahren oder ähnlichen Arbeitsmethoden über.

Die zur Verzuckerung nötige Diastase wird durch das Mälzen des Getreides, bzw. durch die Kultur des Pilzes in der Maische erzeugt. Die verzuckerten Maischen unterliegen einer Gärung, wobei der Zucker durch die Zymase, das Enzym der Hefe, in Alkohol und Kohlendioxyd gespalten wird. Die erforderliche Hefe muß in geeigneten Nährlösungen gezüchtet werden. Die vergorene Maische liefert endlich durch Destillation den Alkohol, wobei die entgeistete Maische als Rückstand (Schlempe) verbleibt.

Bis zur Entstehung des Alkohols lassen sich mithin folgende Betriebsphasen unterscheiden: 1. Bereitung des Malzes, 2. Maischen, 3. Hefebereitung, 4. Gärung der Maische. Von diesen soll die Bereitung des Malzes zunächst für sich behandelt werden, während 2., 3. und 4. an Hand der Kartoffelbrennerei erörtert werden; ihr schließt sich die Behandlung der übrigen Glieder dieser Rohstoffgruppe an.

1. Die Diastase und die Malzbereitung.

Als Entdecker des diastatischen Vorganges wird KIRCHHOFF bezeichnet. Er stellte 1814 fest, daß die Getreidekörner einen eiweißähnlichen Stoff enthalten, der imstande ist, Stärke in Zucker überzuführen, und daß diese Fähigkeit der Getreidekörner durch den Wachstumsprozeß gesteigert werde. Dieser Körper wurde 1833 von BIOT und BERSOZ Diastase genannt. 1870 stellte SCHWARZER (*Journ. prakt. Chem.* **1**, 212 [1870]) fest, daß die beim Verzuckerungsprozeß entstehende Zuckermenge von der Temperatur abhängig ist und daß bei höherer Temperatur mehr

Dextrin gebildet wird als bei niedriger. Man unterscheidet 2 Arten von Diastase, die bereits im Korne vorhandene, auch Translokationsdiastase genannt, und die bei der Keimung entstehende, die Sekretionsdiastase. Nach A. FERNBACH (Annales de la Brasserie et Distillerie **14**, 73 [1911]) besteht die letztere aus einem Gemisch von drei verschiedenen Diastasen, einer verflüssigenden, einer dextrinisierenden und einer verzuckernden. F. CHRZASZEC (*Ztschr. Spiritusind.* **1911**, 545) ist der Ansicht, daß sie aus zwei verschiedenen Körpern zusammengesetzt ist, einer verflüssigenden und einer verzuckernden, und daß letztere wahrscheinlich aus mehreren besteht. Nach BROWN und MORRIS findet sich die Hauptmenge der Diastase im Endosperm, u. zw. zu 95,1%. Die Bildung der Diastase reguliert sich nach PFEFFER gemäß dem Bedarf der Pflanze. Aus ihren Lösungen kann sie durch Alkohol und Ammoniumsulfat ausgefällt und auf verschiedene Art gereinigt werden. Sie enthält nach OSBORNE 16,10%, nach WROBLEWSKI 16,53%, nach LINTNER 10,41% Stickstoff. Beim Aufbewahren in wässeriger Lösung verliert sie nach EFFRONT an Wirksamkeit; nach MAQUENNE nimmt die verzuckernde Kraft beim Aufbewahren zu. Nach EFFRONT (Les Enzymes et leurs applications 1900, Carré, Paris) kann die verzuckernde Kraft eines Malzauszuges durch gewisse Mengen Milchsäure gesteigert werden, während die verflüssigende abnimmt. Nach MAQUENNE und ROUX (*Compt. rend. Acad. Sciences* **142**, 1387 [1006]) ist die alkalische Reaktion für die Verzuckerung die günstigste sowohl in bezug auf Schnelligkeit als auch auf Maltosebildung. Die neutrale Reaktion ist ungünstig für Konservierung der Diastase; Säuren aktivieren anfangs die Diastase, hemmen sie aber nachher wieder. Geringe Mengen freier Säuren und saure Salze begünstigen die Diastasewirkung, vermindern aber nach MAQUENNE und ROUX die Haltbarkeit. Schwermetalle wirken schädlich. Ungünstig wirken auch Alkalien und alkalisch reagierende Carbonate. Die günstigste Temperatur für die verzuckernde Wirkung der Diastase liegt bei 50—56°. Die Wirkung beginnt nach MÜLLER-THURGAU bei 0°. Die oberste Grenze ist nach MAERCKER-DELBRÜCK bei 85°. Das Optimum für die verflüssigende Kraft liegt bei 70°. Die Einwirkung der lösenden Wirkung der Diastase ist bei den verschiedenen Stärkearten verschieden.

Nach LINTNER werden bei 4stündiger Einwirkung gelöst:

	60°	65°		60°	65°
Kartoffelstärke	52,68%	90,34%	Weizenstärke	91,08%	94,58%
Reisstärke	19,68%	31,14%	Maisstärke	18,50%	54,60%
Gerstenstärke	92,81%	96,24%	Roggenstärke	39,70%	94,50%
Grünmalzstärke	92,13%	96,26%	Haferstärke	92,50%	93,40%

Nach der Verkleisterung werden die sämtlichen Stärkesorten leicht gelöst. Die Wirkung der Diastase ist nach EFFRONT (Die Enzyme und ihre Anwendung, 1899) und nach VAN LAER (Bulletin de Belgique, Jubiläumsnummer Mai 1912) eine rein katalytische. Das Enzym findet sich nach der Reaktion unverändert wieder vor, wenn man bei Temperaturen arbeitet, die es nicht zerstören. Nach W. LISBONNE und E. VULQUIN (Annales de la Brasserie et de la Distillerie **18**, 274 [1912]) ist die Malzdiastase bei absoluter Abwesenheit von Elektrolyten unwirksam; durch Zusatz von solchen erhalten Diastaselösungen einen beträchtlichen Teil ihrer Leistungsfähigkeit zurück. Nach PETZOLD kann die Diastase in Lösung umso höhere Temperatur vertragen, je mehr Zucker in der Lösung vorhanden ist, u. zw. wirkt Maltose günstig, während Versuche mit Rohrzucker keine günstigen Resultate ergeben haben (*Ztschr. Spiritusind.* **13**, 89 [1890]). Im trockenen Zustande verträgt die Diastase höhere Temperatur. Der Abbau der Stärke geht nach BROWN und MORRIS derart vor sich, daß von den 5 Amylingruppen, aus denen die Stärke besteht, eine abgespalten wird, die das schwer verzuckernde Dextrin bildet. Dann wird Wasser aufgenommen und zunächst eine weitere Amylingruppe abgespalten, die durch Wasseraufnahme in Maltose übergehen kann; dann werden die anderen 3 Gruppen in Maltose verwandelt. Nach VAN LAER wird die Diastase von der Stärke absorbiert und nach der Verzuckerung wieder frei. Hierdurch erklärt sich die Geschwindigkeit der Wirkung, die vom Verhältnis der noch absorbierten Diastase und der noch produzierbaren Maltose abhängig ist. Nach ED. PHILOCHE (*Journ. Chim. physique* **6**, 355) nimmt die relative Geschwindigkeit der Zuckerbildung im Anfang ab, bis 30% Maltose gebildet sind; dann wird sie konstant. Nach seiner Ansicht setzt sich die Wirkung aus zwei verschiedenen Prozessen zusammen, der Bildung eines komplexen Kolloides (Stärke + Diastase) und der chemischen Veränderung der Stärke. Nach LINTNER findet sofort ein Zerfall in Dextrine statt, die dann weiter abgebaut werden. Nach MAQUENNE verläuft der Prozeß in 2 Stadien. Im ersten wird das Amylin verzuckert, im zweiten das Amylopektin. Nach J. REYNOLDS GREEN (Annales agronomiques **23**, 337 [1897]) wirkt Licht auf die Diastase zerstörend ein; doch wird durch Protein-

substanzen die Einwirkung des Lichtes geschwächt. Aus diesem Grunde hält man die Malztenne dunkel oder dämpft das einfallende Licht durch Blaufärben der Fensterscheiben. Außer den verschiedenen Getreidearten enthalten auch mehrere Bakterien und Pilzarten Diastase. TAKAMINE (*Ztschr. Spiritusind.* **1897**, 27) wies solche in Eurotium Oryzae nach. Nach KATZ enthalten Penicillium glaucum, Aspergillus niger und Bacterium megatherium, nach CALMETTE und BOIDIN Mucor alternans, Aspergillus Oryzae, Mucor Amylomyces und Mucor Delemar Diastase.

Die folgende Tabelle gibt an, wieviel Teile von 100 Tl. Stärketrockensubstanz durch Diastase bei den verschiedenen Temperaturen umgewandelt werden.

	50°	55°	60°	65°	Verkleisterungstemp.
Kartoffelstärke	1,13	5,03	52,68	90,34	65°
Reisstärke	6,58	9,68	19,68	31,14	80°
Gerstenstärke	12,13	53,30	92,81	96,24	80°
Grünmalzstärke	29,70	58,56	92,13	96,26	85°
Darrmalzstärke	13,07	56,02	91,70	93,62	80°
Weizenstärke	–	62,23	91,08	94,58	80°

Die Malzbereitung (s. auch Bier).

Sie bezweckt die Bereitung der zur Verzuckerung benötigten Diastasemenge. Als hauptsächlicher Rohstoff hierfür dient die Gerste; doch werden auch Roggen, Weizen, Hafer, Mais und Hirse hierzu verwendet. Für die Malzbereitung ist ein Hauptgesichtspunkt, daß die größtmögliche Diastasemenge unter möglichst geringen Stoffverlusten erzielt wird. Von den verschiedenen Gerstensorten benutzt man nicht die stickstoffarmen 2zeiligen Gersten, sondern die eiweißreichen 4- und 6zeiligen kleinkörnigen Sorten. Nach ELLRODT (Unterschied des Diastasegehaltes von Malzen aus großkörnigen und kleinkörnigen Gersten [*Ztschr. Spiritusind.* **1906**, 201]) erzielt man aus 100 *kg* großkörniger Gerste eine diastatische Kraft von 5920 Einheiten, aus kleinkörniger Gerste eine solche von 7890 Einheiten. Berücksichtigt man den wesentlich höheren Preis der großkörnigen Gerste, so kommt die diastatische Einheit aus großkörnigen Gersten doppelt so teuer zu stehen wie die aus kleinkörnigen. Neben Sommergerste findet auch Wintergerste in der Brennerei vielfach Verwendung. Von größter Bedeutung ist die Keimfähigkeit der Gerste. Diese soll nach MAERCKER-DELBRÜCK 96–98% betragen. Eine geringere Keimfähigkeit ist für den Brennereibetrieb von Schaden, da die nichtkeimenden Körner keine Diastase bilden. Eine Gerste mit geringer Keimfähigkeit wird daher stets ein Malz mit geringer diastatischer Kraft liefern. Andererseits bilden die nichtkeimenden Körner einen guten Nährboden für Schimmelpilze und Bakterien, u. zw. besonders für Hefeschädlinge. Sie bedeuten daher stets eine große Infektionsgefahr für den Brennereibetrieb. Das Malzgetreide soll frei von zerschlagenen und beschädigten Körnern, von Unkrautsamen und Staub sein. Es soll möglichst gleichmäßig sein, da ungleichmäßige Körner auf der Tenne ungleichmäßig wachsen. Man läßt daher zweckmäßig die Gerste vor dem Gebrauch durch eine Sortiermaschine gehen und zur Entfernung des Staubes, der außerordentlich reich an Bakterienkeimen ist (1 *g* enthält bis zu 400 000 Keime), durch sog. Windfegen. Braunspitzige, auf dem Felde ausgewachsene Gerste eignet sich nicht für die Malzbereitung. Auch frisch geerntete Gerste wird hierzu zweckmäßig nicht verwendet, da die Keimfähigkeit direkt nach der Ernte meist ungenügend ist, sich aber während der Lagerung gewöhnlich bessert. Von großer Wichtigkeit ist der Feuchtigkeitsgehalt der Gerste, der möglichst nicht über 12% betragen soll. Häufig ist es für Brennereien nicht möglich, ein Malzgetreide zu erhalten, das allen diesen Anforderungen entspricht. In solchen Fällen ist es notwendig, das Getreide in der Quellweiche einer bestimmten Behandlung zu unterziehen (s. u.) und bei geringerer Keimfähigkeit eine dementsprechend größere Menge Malz zur Verzuckerung zu verwenden.

Zum Einleiten des Wachstumsprozesses muß dem Getreide zunächst eine entsprechende Wassermenge zugeführt werden. Dies geschieht durch die sog. Quellweiche. Zu diesem Zweck läßt man das Getreide längere Zeit in Quellbottichen mit Wasser stehen. Das hierzu benutzte Wasser soll den Anforderungen entsprechen, die man an ein gutes Trinkwasser stellt. Nach A. BROWN (*Ztschr. Spiritusind.* **1906**,

130) ist es für die Wasseraufnahme gleichgültig, ob das Wasser hart oder weich ist. Die Wasseraufnahme ist nach seiner Ansicht annähernd dieselbe, ausgelaugt würden nur die Stoffe der Spelze. Die Zeit, innerhalb deren die Quellreife erlangt wird, ist abhängig von der Art des Getreidekorns, von der Beschaffenheit und Temperatur des Wassers und von der Weichmethode. Sie nimmt $36-72^h$ in Anspruch. Das Malzgetreide muß im Quellbottich gründlich gewaschen werden.

Die Quellbottiche sind teils gemauert, teils aus Eisenblech hergestellt. In beiden Fällen müssen sie mit Wasserzuführung und mit 2 Wasserabläufen versehen sein. Die Wasserzuführung ist zweckmäßig unten im Quellbottich angebracht, ein Wasserablauf ebenfalls unten und ein zweiter oben. Letzterer dient für die Reinigung des Malzes. Das Malzgetreide wird zweckmäßig $10-12^h$ nach dem Einstoßen gewaschen. Diese Maßnahme direkt beim Einstoßen vorzunehmen, ist zwecklos, da der Schmutz erst vom Getreide abweichen muß. Das Waschen kann in der Weise vorgenommen werden, daß man von unten Wasser zufließen läßt und so lange mit einer Krücke oder Schaufel umrührt, bis das Wasser oben klar abläuft. Am oberen Ablauf wird zweckmäßig ein Siebkorb angebracht, in dem die Schwimmgerste aufgefangen wird. In größeren Brennereien sind die Quellbottiche häufig mit mechanischen Rührwerken versehen. Das Rührwerk darf jedoch nicht zu rasch gehen und nicht scharfkantig sein, damit keine Verletzung der Körner eintritt, die eine Infektion des Malzes veranlassen würde.

Abb. 203. Quellstock mit Lüftungseinrichtung nach JÄNICKE, Elberfeld.

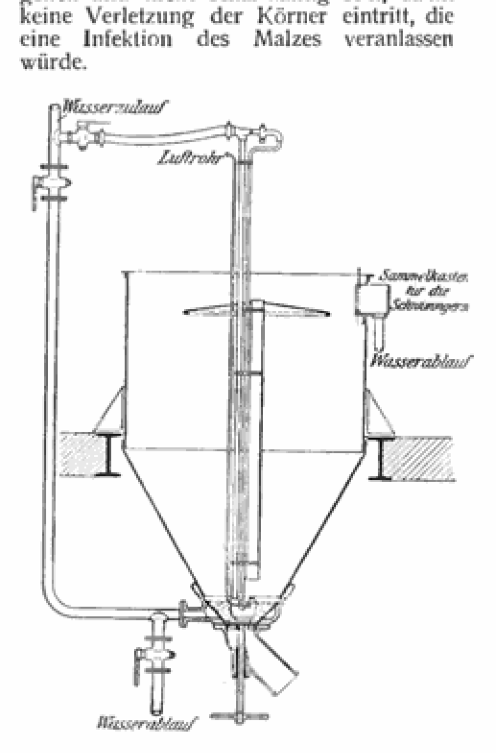


Abb. 204. Quellstock mit Lüftungsvorrichtung nach LANGE, Küstrin.

Man verwendet daher zweckmäßiger zum Bewegen beim Waschen des Malzgetreides Luft, welche durch einen Wasserstrom angesaugt wird. Abb. 203 zeigt einen Quellstock mit Lüftungsvorrichtung nach JÄNICKE, Elberfeld. Abb. 204 zeigt einen ebensolchen nach LANGE, Küstrin.

Beim System JÄNICKE (Abb. 203) tritt das Wasser in einen Trichter ein und reißt durch die Sieblöcher desselben die Luft mit. Das Wasser-Luft-Gemisch tritt durch den unteren durchlöcherten Teil des Zuführungsrohres in das Malzgetreide und bringt es in Bewegung. Beim System LANGE tritt das Wasser durch eine Röhre ein, deren Ausfluß unten gegen eine in der Mitte des Quellbottichs angebrachte breite, senkrechte Röhre gerichtet ist. In die Wasserröhre mündet ein Luftrohr. Das aus der Röhre austretende, mit Luft gemischte Wasser treibt das Getreide in der breiten Röhre in die Höhe und ruft so eine beständige Bewegung im Quellbottich hervor.

Die Größe des Quellbottichs soll pro 100 *kg* Getreide 300 *l* betragen. Zweckmäßig beläßt man das Getreide nicht während der ganzen Quelldauer unter Wasser, sondern verwendet die sog. Luft-Wasser-Weiche. Bei dieser läßt man das Getreide abwechselnd mit und ohne Wasser stehen. Hierdurch wird ein gleichmäßiges Wachstum erzielt und ein Überweichen der Körner nahezu ausgeschlossen.

Wenn das Korn quellreif ist, wird es aus dem Quellbottich herausgenommen. Für diesen Zeitpunkt hat der Praktiker verschiedene Merkmale. Nach MAERCKER-DELBRÜCK soll das quellreife Korn 1. beim Drücken zwischen 2 Fingern nicht mehr stechen, sondern sich zusammendrücken lassen; 2. beim Zerdrücken zwischen den Fingern oder beim Biegen über den Fingernagel die Hülse leicht ablösen; 3. beim Zerschneiden mit einem stumpfen Messer sich breit drücken; 4. Das zerschnittene Korn soll einen kreideartigen Strich geben.

Quellreife Gerste enthält 40—45% Wasser. Neben der Aufnahme des Wassers gehen bereits bei der Quellweiche enzymatische Vorgänge vor sich. Die Quelldauer ist bei den verschiedenen Getreidearten verschieden. Roggen, Weizen und Hafer nehmen das Wasser leichter auf als die Gerste, so daß man bei diesen gewöhnlich mit 12—24^h Weichzeit weniger auskommt. Will man diese Getreidearten mit Gerste gemischt verarbeiten, so ist es zweckmäßig, sie entweder getrennt einzuquellen oder die Gerste einen Tag zu quellen und dann erst den Roggen, Weizen oder Hafer zuzuschütten. Bei Verwendung schlecht keimender oder feuchter Gerste ist es zweckmäßig, dem ersten Weichwasser zur Abtötung der an der Gerste haftenden Bakterien und Pilzkeime Kalkwasser zuzusetzen. Nach HAUTER verwendet man auf 100 *l* Wasser 200 *g* Ätzkalk und läßt die Lösung 6—8^h auf die Gerste einwirken. CERNY empfiehlt einen Zusatz von Chlorkalklösung. Versuche mit Formalin haben nach GÜNTHER (*Ber. Dtsch. pharmaz. Ges.* 5, 325 [1895]) keine günstigen Resultate ergeben. Bei 24stündiger Einwirkung einer 0,2%igen Lösung wurde die Keimfähigkeit des Getreides bereits geschwächt und durch eine 1,4%ige Lösung bedeutend geschädigt. Nach KINSEL (Landw. Vers. Stat. **1898**, 48) wirkt eine 0,1%ige Lösung bei kurzer Einwirkungsdauer nicht schädlich. In neuerer Zeit wurden auch häufig Schwefelsäure oder Montanin (2%ige Lösung von Kieselfluorwasserstoffsäure) verwendet.

Ist die Quellreife erreicht, so kommt das Malz auf die Tenne, in Trommeln, Kasten oder Horden, je nach Art der Mälzerei, die betrieben wird. In der Kartoffelbrennerei, die gewöhnlich nur vom September bis Juni im Betriebe ist, wird meist die Tennenmälzerei angewendet. In gewerblichen Getreidebrennereien und Preßhefefabriken, die Sommer und Winter arbeiten, hat man außer der Tennenmälzerei auch noch Kasten- oder Trommelmälzereien.

Während des Keimprozesses treten umfangreiche Veränderungen im Korn ein. Mit abbauenden Prozessen gehen aufbauende Hand in Hand. Die Stärke wird durch Enzymwirkung abgebaut. Die Abbauprodukte dienen teilweise zum Aufbau der Zellsubstanz des Keimlings, teils werden sie veratmet und dienen zur Erzeugung der für den Aufbauprozeß nötigen Energie. Durch die Atmung treten Verluste an Stärkesubstanz ein, die nach LINDET $^1/_5$ des Stärkegehaltes betragen können. Nach seinen Untersuchungen zeigte eine Gerste mit 60,2% Stärke nach 3tägiger Keimung 55,7%, nach 6 Tagen 53,9% und nach 9 Tagen 47,4%. Nach LÜHDER (*Ztschr. Spiritusind.* **1908**, 401) hatte eine Gerste nach 8tägiger Führung 8,41% der Stärke veratmet, Roggen dagegen nur 5,36%; nach 18tägiger Führung betrug der Verlust bei Roggen 32,21%, bei Gerste 31,23%. Bei warmer Führung des Malzes entstand in der Tennenmälzerei ein Verlust von 48,15% der Stärkesubstanz und in der Kastenmälzerei ein solcher von 47,99%.

Tennenmälzerei.

Schaufelmalz. Bei der Tennenmälzerei muß die Größe der Tenne der zu verarbeitenden Getreidemenge angepaßt sein. Man benötigt für 100 *kg* Malzgetreide etwa 6 m^2 Tennenfläche, wobei der Raum für Wege und Wasserkanäle schon inbegriffen ist. Die Größe der Tenne richtet sich auch nach der Zahl der Tage,

während welcher das Malz auf der Tenne geführt werden soll. Im allgemeinen verwendet man in der Kartoffelbrennerei Langmalz, u. zw. Grünmalz, während in der Kornbrennerei meist Kurz- bzw. Darrmalz Verwendung findet. Das Langmalz wird zweckmäßig etwa 15—18 Tage auf der Tenne geführt, so daß die Größe der Tennenfläche für die 15—18fache tägliche Menge berechnet werden muß. Nach FOTH verwendet man zur Erzeugung von 100 *l* Alkohol 15 *kg* Gerste als Malz. Legt man diese Menge der Berechnung zugrunde, so müßte man bei einer täglichen Erzeugung von 100 *l* stets das Malz für 15 Tage = 225 *kg* und für 18 Tage 270 *kg* Getreide auf der Tenne haben. Dementsprechend müßte die Malztenne eine Größe von 13,5—16,2 m^2 besitzen. Um allen Fällen, speziell bei wärmerer Jahreszeit, zu genügen, rechnet man für 100 *l* Alkoholerzeugung 20 m^2. Würde man statt des Langmalzes Kurzmalz verwenden, so müßte man normalerweise mit einer wesentlich kleineren Tenne auskommen. Da aber Kurzmalz bedeutend weniger Diastase enthält als Langmalz, so müßte, um denselben Verzuckerungseffekt zu erzielen, bedeutend mehr Malz verbraucht werden, so daß durch Verwendung von Kurzmalz nur wenig an Tennenraum gespart werden kann. Beim Bau einer Tennenmälzerei muß dafür Sorge getragen werden, daß die Tennentemperatur nicht zu großen Schwankungen unterworfen ist. Man würde daher am zweckmäßigsten die Tenne vollkommen versenkt in der Erde anlegen. Dies ist jedoch meist nicht möglich, da dann die Beseitigung des Schmutz- und Reinigungswassers häufig auf Schwierigkeiten stößt. Auch die Lufterneuerung muß dann auf mechanischem Wege geregelt werden. Man legt die Tenne daher nach MAERCKER-DELBRÜCK etwa $1^1/_2$ *m* tief in der Erde an und sorgt durch zweckmäßige Anbringung von Fenstern für eine leicht durchführbare Lüftung. Die Tenne wird am besten direkt unter der Brennerei angelegt; doch dürfen durch sie weder Rohre der Schlempeleitung gehen, noch darf das Schlempedruckgefäß in der Tenne stehen, da es sonst im Frühjahr und Herbst nicht möglich ist, die für das Wachstum des Malzes günstigsten Temperaturen einzuhalten. Um im Winter bei starker Kälte die für das Wachstum des Malzes unbedingt nötige Temperatur erreichen zu können, versieht man die Tenne zweckmäßig mit einem Ofen oder Rippenheizkörper. Ferner muß der Fußboden mit einem Gefälle von der Mitte nach den Seiten hin versehen sein, so daß beim Reinigen das Schmutzwasser in die nahe den Wänden angebrachten Kanäle ablaufen kann.

Der Tennenbelag soll möglichst glatt sein, so daß eine gründliche Reinigung gut möglich ist. Als Material hierfür dienen Sandstein, Schieferplatten, Zement und Ziegelsteine, mit Zement verputzt oder verfugt. Die Fenster der Tenne werden zweckmäßig mit Läden und die Scheiben mit einem blauen Anstrich versehen, um das direkte Licht abzuhalten. Blaufärben der Fenster ist nach BODE (*Ztschr. Spiritusind.* **1906**, S. 9) insofern günstig, als die hindurchgehenden blauen und ultravioletten Strahlen die Wachstumsvorgänge im günstigen Sinne beeinflussen, während die Strahlen der roten Hälfte ungünstig wirken. Nach EFFRONT wird durch das Licht die verzuckernde Kraft der Diastase beeinträchtigt, während die verflüssigende nicht ungünstig beeinflußt wird. Durch die Einwirkung direkten Lichtes wird auch das Hervortreten der grünen Keime begünstigt, deren Auftreten einen Rückgang der diastatischen Kraft bedeutet. Die Temperatur auf der Tenne soll etwa 10—15° betragen. Man weicht gewöhnlich die für 3—4 Tage nötige Menge im Quellbottich ein und bringt sie, wenn sie die Quellreife erreicht hat, auf die Tenne. Früher verwendete man Kurzmalz, d. h. Malz, das 6—9 Tage auf der Tenne geführt wurde. Durch HAYDUCKS Versuche wurde jedoch festgestellt, daß durch längeres Wachstum eine weit größere Diastasemenge entsteht. Nach seinen Untersuchungen vermehrte sich die diastatische Kraft eines Malzes aus schwerer Gerste bei längerer Mälzungsdauer von 100 auf 128,5, die eines Malzes aus leichter Gerste von 100 auf 160,5. EFFRONT (*Moniteur*, Januar 1906) stellte ebenfalls die Entwicklung der diastatischen Kraft während der Keimung fest.

Keimdauer in Tagen	Verzuckernde Kraft	Verflüssigende Kraft	Länge des aus dem Korn herausgetretenen Blattkeimes
6	106	666	1/4 Kornlänge
8	116	1000	1/4 "
10	167	1140	1/4 "
11	170	1600	3/5 "
12	140	1760	3/5 "
14	138	1800	1/1 "
16	180	1900	1/1 "
18	210	2000	1/1 "
20	220	2280	1/1 "
22	225	2760	1/1 "
23	250	3200	doppelte "
24	240	3200	" "
25	230	3600	3fache "
27	210	4000	" "
29	215	4000	" "
30	218	4000	" "

Auf Grund der wissenschaftlichen Forschung, die durch die Erfahrungen der Praxis bestätigt wurde, wird jetzt in den eigentlichen Spiritusbrennereien ganz allgemein mit Langmalz gearbeitet. Man läßt das Malz jetzt mindestens 15—18 Tage auf der Tenne wachsen. Wenn das Getreide vom Quellbottich auf die Tenne kommt, so richtet sich die Höhe des Malzbeetes darnach, wieweit der Keimungsprozeß bereits vorgeschritten ist. Hat das Getreide noch nicht zu spitzen begonnen, d. h. ist der Wurzelkeim noch nicht aus der Spelze herausgetreten, so legt man das Beet etwa 50 *cm* hoch an (Spitzhaufen). Hat das Getreide bereits zu spitzen begonnen, so darf es nicht über 25—30 *cm* hoch liegen. Die nächste Sorge ist, darüber zu wachen, daß die durch den Wachstumsprozeß und die verstärkte Atmung erzeugte Wärme die Temperatur im Haufen nicht zu sehr erhöht. Erhitzt sich der Haufen zu stark, so werden die zarten Wurzelkeime geschädigt, und es ist nachher mit der besten Arbeit kein einwandfreies Malz mehr zu erzielen. Auch für den Diastasegehalt ist die Einhaltung einer niederen Wachstumstemperatur von Bedeutung, da bei niedriger Temperatur mehr Diastase gebildet wird als bei höherer. Man wendet daher das Malz so oft, daß die Temperatur von 17,5° nicht überschritten wird. Je nach der Tennentemperatur ist dies verschieden oft nötig. Meist kommt man mit 2maligem Wenden am Tage aus. Das Wenden hat außerdem noch den Zweck, das durch den Atmungsprozeß entstandene Kohlendioxyd, welches infolge seines höheren *spez. Gew.* am Boden verbleibt, zu entfernen und den keimenden Körnern frische Luft zuzuführen. Nach F. SCHÜTT (*Ztschr. Spiritusind.* **1890**, 203) erzeugen 100 *kg* Malz in 9 Tagen 10,91 *kg* Kohlendioxyd. Vor dem Wenden werden die Malzhaufen stets mit Wasser besprengt; das ist notwendig, weil auf der Tenne ständig eine lebhafte Wasserverdunstung vor sich geht, so daß sonst das Malz bald eintrocknen würde. Bei dem Wenden wird endlich auch die Haufenhöhe geregelt, welche mit dem Fortschreiten des Wachstums und infolge der durch die gesteigerte Atmung immer stärker werdenden Wärmeentwicklung allmählich niedriger gehalten werden muß. Bei dem Wachstumsprozeß tritt zunächst der Wurzelkeim unter der Spelze hervor, dann der Blattkeim, der als Anlage bereits im Korne vorhanden ist. Will man Kurzmalz verwenden, wie es gewöhnlich in Kornbrennereien der Fall ist, so läßt man das Korn so lange auf der Tenne wachsen, bis bei den meisten Körnern der Blattkeim unter der Spelze die volle Kornlänge erreicht hat. Bei der Bereitung von Langmalz tritt mit der Zeit auch der Blattkeim unter der Spelze hervor. Hierbei muß man das Malz so kühl führen, daß in 15—18 Tagen der aus der Spelze herausragende Blattkeim ungefähr die doppelte Kornlänge erreicht.

Filzmalz. Bei der Herstellung von Filzmalz läßt man die einzelnen Körner fest miteinander verwachsen, so daß die einzelnen Beete zu einer filzartigen Malzdecke zusammenwachsen. Man erspart bei dieser Art der Malzbereitung das tägliche Wenden auf der Tenne, hat aber bedeutend größere Tennenflächen nötig, da das Malz, wenn nicht starke Schimmelbildung auftreten soll, in möglichst dünner Schicht geführt werden muß. Man läßt die Haufen etwa 4 *cm* hoch liegen. Nach 8—10 Tagen

wird die Filzmasse in gleichseitige Rechtecke zerschnitten, welche dann umgedreht werden. So bleiben sie dann nochmals 8–10 Tage liegen. Der Gehalt des Filzmalzes an diastatischer Kraft ist teilweise recht gut, häufig tritt jedoch bei der Bereitung desselben Schimmelbildung auf, namentlich wenn die Qualität des Malzgetreides keine gute ist. Vor der Verwendung muß das Filzmalz erst mittels eines Reißwolfs auseinandergerissen werden.

Kastenmälzerei, Trommel-, Hordenmälzerei.

Außer der Tennenmälzerei benutzt man in den Hefefabriken und einigen gewerblichen Brennereien auch das Verfahren der Kastenmälzerei (vgl. darüber Bier- und Preßhefe).

Trommelmälzerei. Die Trommelmälzerei, die besonders in Brauereien und Malzfabriken Anwendung findet, hat für die Brennerei und Hefefabrikation erst durch die Herstellung der Mehrhaufentrommel eine gewisse Bedeutung erlangt. Abb. 205 und 206 stellen eine Mehrhaufentrommel von TOPF & SÖHNE, Erfurt, dar.

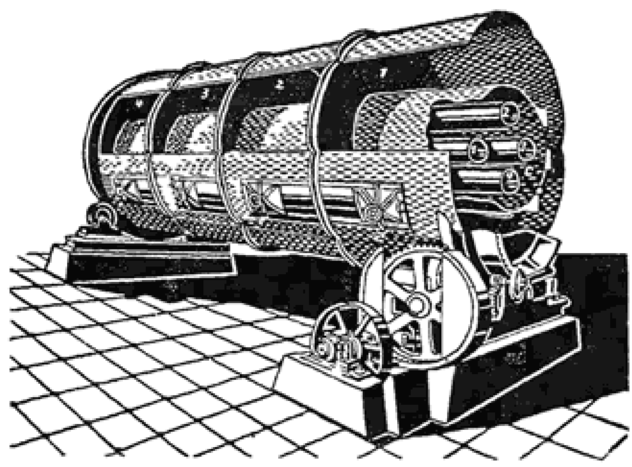


Abb. 205. Mehrhaufentrommel von TOPF & SÖHNE, Erfurt.

Sie ist eine Vereinigung mehrerer Trommeln zu einer einzigen und besteht aus einem inneren und einem äußeren gelochten Zylinder, deren Zwischenraum durch Wände in mehrere Abteilungen zerlegt ist. Durch die Löcher kann die durch die Atmung des Kornes sich bildende Kohlensäure entweichen. Für jede Trommelabteilung befinden sich im inneren Zylinder Zuleitungsrohre für Wasser und Luft. Hierdurch ist die Möglichkeit geboten, jede Abteilung gesondert anzufeuchten und zu lüften. Die Luft wird mittels eines Ventilators zugeführt. Sie wird angefeuchtet und gekühlt durch das ihr aus Düsen entgegenströmende Wasser. Die Arbeitsweise geht in derselben Weise vor sich wie auf der Tenne, nur gibt man die Haufen statt auf die Tenne in die Kammern, wo sie bis zum Verbrauch bleiben. An die Stelle des Wendens des Malzes auf der Tenne tritt hier die Bewegung der Gerste durch Rotation der Trommel. Man führt sie aus, wenn die Temperaturerhöhung der Haufen eine Abkühlung notwendig macht. Sie wird alle 6–12h bewirkt, u. zw. etwa 40′ lang. Die Trommel wird vorläufig noch nur zur Herstellung von Kurzmalz verwendet, da bei der Langmalzbereitung immer noch Schwierigkeiten entstehen.

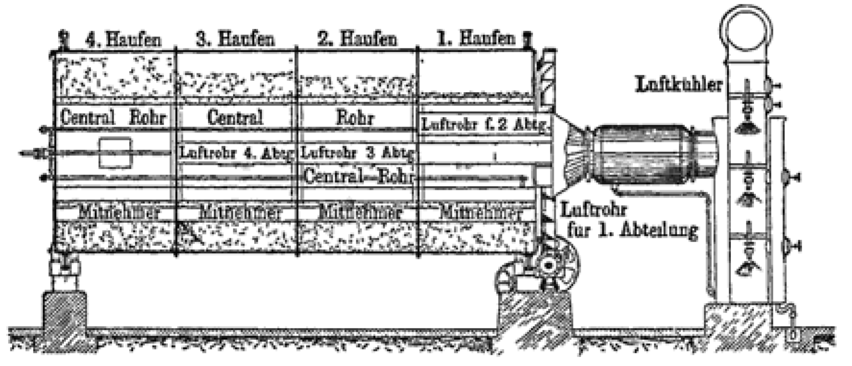


Abb. 206. Mehrhaufentrommel von TOPF & SÖHNE, Erfurt.

Hordenmälzerei. Sie dient als Ersatz für die Tennenmälzerei in Betrieben, die für die letztere nicht genügend Platz haben. Sie besteht nach MAERCKER-DELBRÜCK aus einem eisernen Gerüst mit an den Wänden angebrachten Schienen; innerhalb derselben befinden sich Kasten mit einem Boden aus gelochtem Eisenblech. Solche Horden befinden sich mehrere übereinander. Das Wenden des Malzes wird meist mit den Händen vorgenommen. Nach CHRISTEK (*Ztschr. Spiritusind.* **1905**, 283) kann man auf Horden auch gutes Filzmalz herstellen.

Malz aus Hafer, Roggen, Weizen.

Der Wert von Gerste, Roggen und Weizen in bezug auf die Fähigkeit der Diastasebildung ist annähernd derselbe, während der des Hafers ganz erheblich geringer ist. Nach HAYDUCK beträgt er (bestes Gerstenmalz als 100 angenommen) bei Gerstenmalz 46,6–100; Roggenmalz 50,4–111,1; Weizenmalz 55,2–113,5.

Hafermalz enthält Stoffe, die auf die Gärung anregend einwirken. Man verwendet es besonders gern beim Auftreten von Schaumgärung, auf deren Bekämpfung es infolge seines Gehaltes an flüssigem Fett einen günstigen Einfluß hat. Gewöhnlich benutzt man es mit Gerste gemischt, u. zw. $^2/_3$ Gerste und $^1/_3$ Hafer. Vielfach verwendet man es auch in Form von Gemenge zur Malzbereitung. Roggen und Weizen eignen sich trotz ihres starken Diastasebildungsvermögens weniger zur Herstellung von Brennmalz, da sie infolge ihrer weichen Spelze sehr dicht auf der Tenne liegen, sich daher sehr leicht erhitzen und infolgedessen sehr zur Schimmelbildung neigen. Bei Weizen verbietet auch meist schon der höhere Preis die Verwendung zu Mälzereizwecken. Beide lassen sich jedoch als Gemenge mit Hafer sehr gut verarbeiten.

Maismalz. In vielen Brennereien des Auslandes, besonders in Maisbrennereien, verwendet man als Diastaselieferanten den Mais selbst, indem man ihn auf der Tenne vermälzt. Über die Herstellung des Maismalzes berichtet STIEGELER in der *Brennerei-Ztg.* **1907**, 4359. Er verwendete zu seinen Versuchen gelben La-Plata-Mais mit einer Keimfähigkeit von 90%. Die Weichdauer betrug 48h, die Temperatur des Malzkellers 20°. Die Temperatur im Haufen stieg bis auf 36°, so daß es nötig war, das Malz 4mal am Tage zu wenden. Angefeuchtet wurde täglich mit 12 *l* Wasser pro 100 *kg* Mais. Der Wassergehalt des quellreifen Kornes betrug 33–38%. Das Malz erreichte bereits nach 5 Tagen sein Maximum an diastatischer Kraft. Dieselbe betrug nach LINTNER 85. Das Maximum an verflüssigender Kraft wurde nach 8 Tagen erreicht. Die günstigste Verwendung des Maismalzes erfolgt nach 8–9tägiger Keimung. Nach STIEGELER betrug die verzuckernde Kraft des Maismalzes 32–34% derjenigen eines guten Gerstenmalzes, während die verflüssigende Kraft 88% eines solchen betrug. Nach GLÄSER und MOROWSKY soll Maismalz sogar nur 28% der verzuckernden Kraft eines guten Gerstenmalzes besitzen. Nach STIEGELERs Erfahrung eignet sich der Pferdezahnmais weniger zur Malzbereitung als der Donaumais und der La-Plata-Mais. Für deutsche Verhältnisse ist die Verarbeitung des Maises zu Mälzereizwecken nicht zu empfehlen.

Hirsemalz. Es wird nach J. PIOTROWSKI und PIROZEK-PROSYNSKI (*Ztschr. Spiritusind* **1911**, 618) speziell in Rußland und Sibirien verwendet. Der Quellungsvorgang soll sehr langsam verlaufen. Die Quelldauer beträgt mindestens 72h. Das Weichwasser soll eine Temperatur von 15–18° besitzen. Bei höherer Temperatur tritt leicht Schimmelbildung ein. Man arbeitet nach der Luft-Wasser-Weiche. Die Hirse bleibt je 9h mit Wasser und 3h ohne Wasser stehen. Die Temperatur im Haufen darf 22,5° nicht übersteigen. Die Haufenhöhe erniedrigt sich stufenweise von 36 auf 9 *cm*. Das Umschaufeln muß alle 3–8h vorgenommen werden. Zum Bespritzen verwendet man pro 100 *kg* Korn 10 *l* Wasser. In den ersten 3 Tagen ist ein Befeuchten nicht nötig. Nach 10–12 Tagen kann das Besprengen unterbleiben. Die Mälzungsdauer beträgt 14–16 Tage. Der Blattkeim ist dann etwa 2 *cm* lang. Die diastatische Kraft ist niedriger als die des Roggen- und Gerstenmalzes, doch höher als die des Hafermalzes. Das Hirsemalz soll einen sehr guten Einfluß auf die Vergärung ausüben und ein wertvolles Vorbeugungsmittel gegen Schaumgärung sein.

Darren des Malzes.

Da die Haltbarkeit des Grünmalzes beschränkt ist, sucht man es durch Trocknen zu konservieren. Man kann dies erreichen durch einfaches Trocknen an der Luft, wodurch man das sog. Luftmalz erhält. Hierbei kann jedoch der Wassergehalt nicht so weit herabgesetzt werden, daß eine dauernde Haltbarkeit gewährleistet wird. Um dies zu erreichen, muß das Malz abgedarrt werden (Darrmalz, Brennmalz der Kornbrennereien). Dies bedeutet aber stets einen Verlust an diastatischer Kraft, welcher umso geringer wird, je niedriger die Darrtemperatur liegt. Nach KJELDAHL beträgt der Verlust bei Annahme der diastatischen Kraft mit 100 beim Darren des Grünmalzes bei 50° 12,8%; bei 60° 21,7%; bei 70° 47,1%. Aus 175 Tl. Grünmalz erhält man etwa 100 Tl. Darrmalz, aus 100 Tl. Gerste etwa 150 Tl. Grünmalz, so daß also zur Herstellung von 100 Tl. Darrmalz etwa 116 Tl. Gerste notwendig sind.

Die Darrtemperatur soll tunlichst 50° nicht überschreiten. Zum Darren verwendet man nur Kurzmalz, u. zw. für Brennzwecke möglichst solches, bei dem der Blattkeim die Kornlänge erreicht hat, also nahe daran ist, unter der

Spitze hervorzubrechen. Nach dem Darren wird das Malz von den Keimen befreit und gereinigt (Näheres s. unter Braumalzfabrikation). Ein gutes Brennmalz soll möglichst viel Blattkeime von voller Kornlänge besitzen. Es soll gut gelöst sein, also keine oder nur wenige glasige oder halbglasige Körner aufweisen. Es muß bei niedriger Temperatur abgedarrt sein. Ein Kriterium hierfür bildet die noch vorhandene Wachstumsfähigkeit des Brennmalzes, die umso größer ist, je niedriger die Darrtemperatur war. Die Blattkeimlänge kann als Kriterium für den Diastasegehalt des Malzes dienen. ELLRODT (*Brennerei-Ztg.* **1909**, 845, 5048) untersuchte die diastatische Kraft eines Darrmalzes, das 8% der Blattkeime mit $^1/_1$, 8% mit $^3/_4$, 20% mit $^2/_3$ und 64% mit $^1/_2$ Kornlänge besaß. Die diastatische Kraft nach LINTNER betrug 61,6.

Die diastatische Kraft der Körner mit	$^1/_2$	Kornlänge betrug	50
„ „ „ „ „ „	$^2/_3$	„ „	66
„ „ „ „ „ „	$^3/_4$	„ „	72,8
„ „ „ „ „ „	$^1/_1$	„ „	100

Unter Zugrundelegung der obigen Zahlen ergibt sich eine durchschnittliche diastatische Kraft von 59,1, während bei der einfachen Untersuchung der Durchschnittsprobe eine diastatische Kraft von 61,6 ermittelt wurde.

Zerkleinerung des Malzes.

Da die Diastase des Malzes zwecks restloser Verzuckerung der in den Rohstoffen enthaltenen Stärke möglichst innig mit ihr in Berührung kommen muß, ist es zweckmäßig, das Malz zu zerkleinern. Dies erfolgt bei Verarbeitung von Darrmalz mittels Mühlen, bei Verwendung von Grünmalz mittels Malzquetschen oder Malzmilchapparaten. Um eine möglichst feine Zerkleinerung zu erreichen, verwendet man gewöhnlich Malzquetschen mit verschieden großen Walzen oder bei gleich großen Walzen mit verschieden großer Geschwindigkeit.

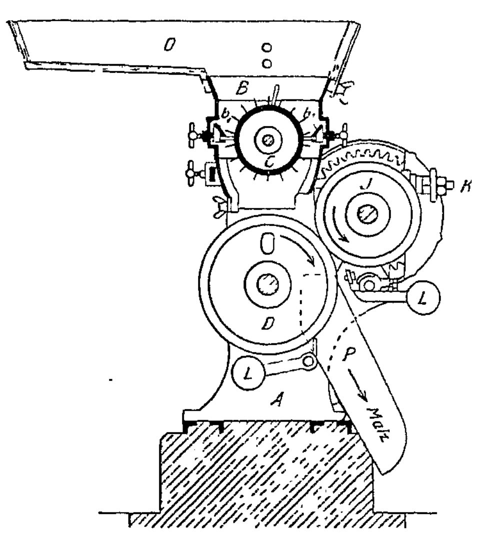


Abb. 207. Malzquetsche. KLETZSCH, Koswig. *A* Gestell; *B* Zuführungskasten; *C* Zuführungs- und Verteilungswalze; *D* Treibwalze; *J* Druckwalze; b_1 Stiftrechen; *K* Stellvorrichtung; *L* Abstreicher; *O* Einschütttrichter; *P* Auffangrinne.

Die KLETZSCHsche Malzquetsche (Abb. 207) besteht aus dem gußeisernen Gestell *A*, der Treibwalze *D*, der Druckwalze *J*, dem Zuführungskasten *B*, der Zuführungs- und Verteilungswalze *C*, den zu beiden Seiten der Zuführungswalze angeordneten Stiftrechen b_1, der Stellvorrichtung *K* für die Druckwalze, den beiden Abstreichern *L*, dem hölzernen Einschütttrichter *O* und der Auffangrinne *P*. Das in den Einschütttrichter gebrachte Malz wird selbsttätig zerrupft, zerkleinert und gleichmäßig zwischen die beiden Quetschwalzen *D* und *J* verteilt. Die Druckwalze kann durch die Stellvorrichtung an die Treibwalze angepreßt werden. Die Treibwalze hat einen größeren Umfang als die Druckwalze und dadurch eine größere Umfangsgeschwindigkeit. Hierdurch wird erzielt, daß das Malz nicht nur gequetscht, sondern auch zerrieben wird. Durch die beiden Abstreichmesser gelangt es auf die Rinne *P* und von da in den untergesetzten Kasten.

Der Malzmilchapparat von BOHM, Fredersdorf (Abb. 208), bezweckt, aus dem rohen ungequetschten oder dem grob vorgequetschten Grünmalz eine gleichmäßig aufgeschlossene Malzmilch zu bereiten und diese mittels der mit dem Apparat kombinierten Maischmühle direkt in den Vormaischbottich zu befördern. Die Maischmühle ist mit ihrem Saugestutzen an den konischen Auslauf des zylindrischen Einteiggefäßes vorgeschlossen. Je nach Größe und Verwendungszweck des Apparates wird das Einteiggefäß ohne oder mit Rührwerk ausgestattet. Das zu zerkleinernde Grünmalz wird mit einer entsprechenden Menge Wasser in das Gefäß gebracht, von wo beide der Mühle zufließen, die das Gemisch so lange im Kreislauf zurückpumpt, bis eine vollkommen feine Milch hergestellt ist.

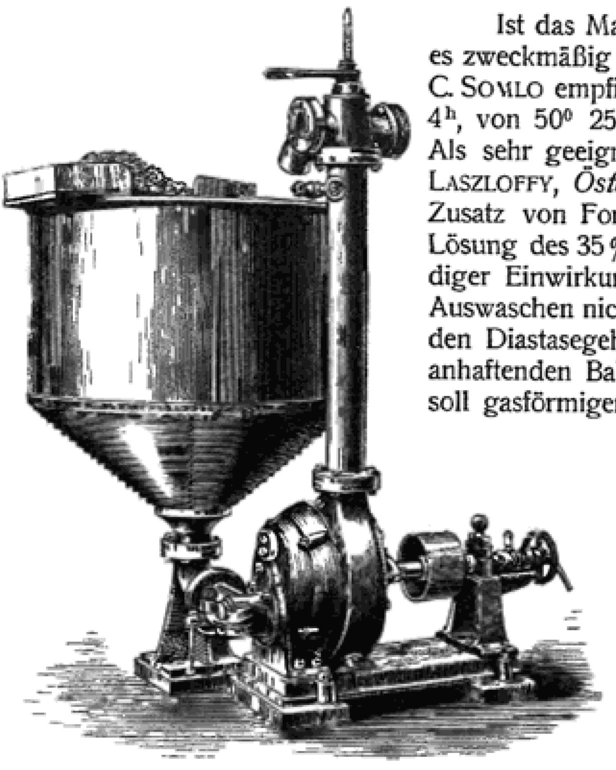


Abb. 208. Malzmilchapparat von BOHM, Fredersdorf.

Ist das Malz mit Schimmel behaftet, so wird es zweckmäßig vor der Zerkleinerung gewaschen. C. SOMLO empfiehlt, das Malz mit Wasser von 33⁰ 4ʰ, von 50⁰ 25′ oder von 70⁰ 1′ zu behandeln. Als sehr geeignet hat sich (SOMLO und ALADOR LASZLOFFY, *Österr. Chemiker-Ztg.* **1904**, Nr. 6) ein Zusatz von Formaldehyd erwiesen. Eine 2%ige Lösung des 35%igen Formalins wirkte bei 2stündiger Einwirkung und nachherigem gründlichen Auswaschen nicht schädigend, sondern günstig auf den Diastasegehalt des Malzes, während die ihm anhaftenden Bakterien abgetötet wurden. Ebenso soll gasförmiger Formaldehyd wirken.

2. *Kartoffelbrennerei.*

a) Waschen der Kartoffeln.

Die Kartoffeln werden bis zur Verarbeitung in der Brennerei in Kellern oder Mieten gelagert. Der Prozentgehalt an anhaftendem Erdreich, Schmutz u. s. w. kann zwischen 2 bis 50% schwanken. Besonders groß ist er bei starker Fäulnis der Kartoffeln. Würde dieser Schmutz mit in die Maische gelangen, so würde er nicht nur die Gärung beeinträchtigen, sondern auch eine abnorm rasche Abnutzung der Apparate zur Folge haben. Deshalb müssen die Kartoffeln vor ihrer Verwendung in der Brennerei einer gründlichen Reinigung unterzogen werden, wozu man die Kartoffelwäschen und -schwemmen benutzt. Abb. 209 zeigt eine solche Schwemme mit Zachariaskratze und Kartoffelwäsche der Firma KLETZSCH, Koswig.

Die Kartoffelschwemme ist nach der Art der in Zuckerfabriken gebräuchlichen Schwemmen eingerichtet. Sie ist meist in den Fußboden des Kartoffelkellers versenkt eingebaut. Man stellt sie

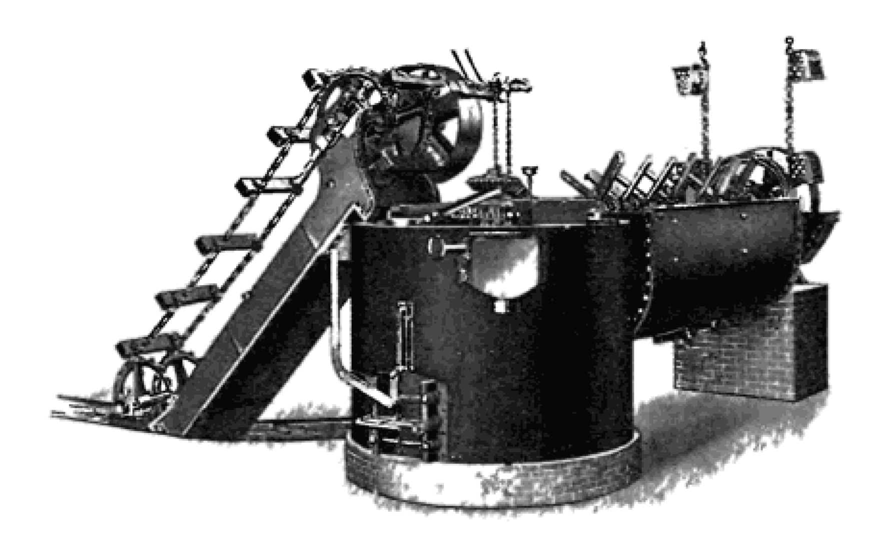


Abb. 209. Schwemme mit Zachariaskratze und Kartoffelwäsche von KLETZSCH, Koswig.

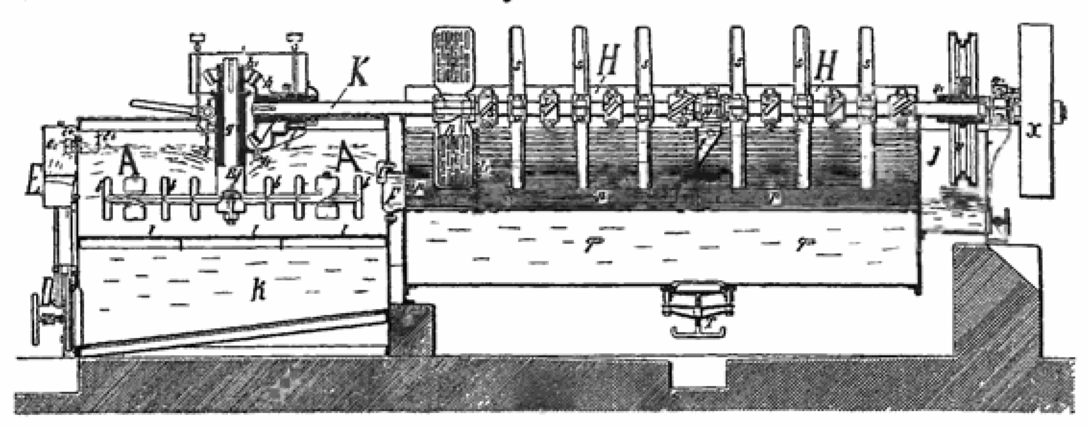


Abb. 210. Schnitt durch die Kartoffelwäsche von KLETZSCH, Koswig.

gewöhnlich aus Zementbeton oder Ziegelsteinen her und verdeckt sie mit Brettern, so daß Kartoffeln darauf lagern können. Zuweilen baut man die Schwemme erhöht. Ihre Breite soll 30 *cm* betragen; das Profil darf nicht eckig sein. Da die Kartoffeln durch das Wasser vorwärts bewegt werden sollen, so darf das Gefälle nur sehr gering sein. Am besten hat sich ein solches von 7 *mm* und an Kurven von 9 *mm* bewährt. Am Ende der Schwemme vor der Kartoffelwäsche ist die Zachariaskratze oder ein Hubrad eingebaut. Die Zachariaskratze besteht aus einem Fangkasten mit Rost, den Lagern mit der Welle, Kettenrädern, Antriebscheiben, Ausrücker und der Kette mit den Kratzerhölzern. Am Ende der Schwemme ist ein Rost angebracht, durch den das Schmutzwasser zum Schlammsammler abläuft. Der Ablauf hinter dem Roste hat gewöhnlich ein Gefälle von 20 *mm*. Zum Anschwemmen benutzt man das bereits in der Wäsche verwendete Wasser, so daß der Wasserverbrauch einer Schwemme verhältnismäßig gering ist und trotzdem eine gute Vorreinigung der Kartoffeln erzielt wird.

Die eigentliche Wäsche (Abb. 210) besteht aus der runden Vorwäsche, dem Wannenbottich, dem Elevatortroge und dem Elevator. Die Kartoffeln werden durch die Zachariaskratze oder eine andere Vorrichtung in den Bottich A befördert; dort werden sie durch das 2armige horizontale Rührwerk durcheinandergeworfen. Durch die Rückwirkung und durch das gegenseitige Aneinanderreiben löst sich der Schmutz los. Der abgetrennte Sand und Schlamm fällt durch den Siebboden ι in den Schlammkasten k. Für den Fall, daß die Kartoffeln mit außergewöhnlich viel oder sehr fauligem Stroh vermengt sind, so daß ein Teil des Strohes mit den Kartoffeln nach unten gerissen wird, ist ein (in der Abbildung nicht ersichtlich) sich mit dem Rührwerke B drehender Strohrechen angeordnet. Das Stroh sammelt sich hier an den Stiften, von welchen es nach beendetem Waschen entfernt wird. Das mit den Kartoffeln eingeschüttete kleine Häckselstroh, wie es in den Mieten durch Mäusefraß entsteht, wird durch den Wasserstrudel an den Rand des Bottichs A gedrückt, hier vom Blech e^6 vor dem Überlaufkasten E angestaut und durch den Rost e^4 hindurchgeschwemmt. Die Kartoffeln werden durch die schräg stehenden Querstäbe b nach der Wand des Bottichs gedrückt und gelangen hier durch den Verbindungsgang F in das erste Abteil des Wannenbottichs H. Im Wannenbottich H kommen sie in eine kleine Abteilung, aus welcher sie durch die Überhebeschaufeln n über die Wand t_4 nach der größeren zweiten Abteilung übergehoben werden. Das zweite Abteil ist vom letzten nochmals durch eine Zwischenwand getrennt. Durch die Überwurfschaufel s_3 gelangen sie in den Elevatortrog I. In der Nachwäsche befindet sich reineres Wasser als in der Vorwäsche, da das Wasser der letzteren nicht in die Nachwäsche übertritt, sondern wegläuft. Der Schmutz fällt durch den Rost p in den Schlammtrog qu. Zum Ablassen des Schlammes und des schmutzigen Wassers ist am Schlammkasten k des Bottichs A der Schlammschieber angebracht. Aus dem Elevatorkasten werden die Kartoffeln durch den Elevator in den Henze befördert.

Bei den Waschvorrichtungen der anderen Firmen sind die Waschtröge in der Regel aus Zement gemauert und, je nach Größe und Stundenleistung, in mehrere Abteilungen geteilt. Die eigentliche Waschlänge beträgt 3,0—3,5 *m*, so daß eine Vorwäsche überflüssig ist. Der Boden wird durch einen herausnehmbaren Rost gebildet. Der den Kartoffeln anhaftende Schmutz gelangt durch diesen in die darunter befindlichen Schlammsammler. Der Schlamm kann sowohl während des Betriebes als auch nach dem Betriebe entfernt werden. Der Wasserstrom ist so geregelt, daß er am Elevator zu den nahezu reinen Kartoffeln zufließt und am Ende der Wäsche, an dem die schmutzigen Kartoffeln in die Wäsche gelangen, heraustritt. Die Kartoffeln schwimmen somit in dem Waschtrog in einem entgegenfließenden Strom reinen Wassers.

b) Wägen und Dämpfen der Kartoffeln.

Die in der Wäsche vom Schmutz und Unrat befreiten Kartoffeln werden mittels Elevators zur Kartoffelwage oder direkt zum Henzedämpfer befördert. Die Becher des Elevators müssen mit Schlitzen oder Löchern versehen sein, damit das mit in die Becher gelangende Wasser ablaufen kann. Zur Zeit der Maischraumsteuer gehörten die Wagen für die Feststellung der Kartoffelmenge zu den Seltenheiten in der Brennerei.

Seit dem Inkrafttreten des neuen Branntweinsteuergesetzes bürgern sie sich immer mehr ein. Man verwendet die verschiedensten Konstruktionen, die häufig mit einer automatischen Ausrückvorrichtung versehen sind, so daß, wenn der Henze oder Kartoffelkasten mit einer bestimmten Menge Kartoffeln gefüllt ist, Wäsche und Elevator automatisch ausgeschaltet werden. Bei einigen Bauarten ist der Dämpfer (Henze) in die Wage eingehängt. Die Genauigkeit dieser Wage ist nicht sehr groß, doch für die Praxis vollkommen ausreichend.

Abb. 211 veranschaulicht eine Anordnung, bestehend aus Dämpfer mit Kartoffelwage, Wäsche, Elevator und Vormaischbottich. Hier ruht nicht der Henze, sondern ein Kartoffelvorratsgefäß auf der Wage. Diese Anordnung hat den Vorteil, daß in größeren Brennereien bei doppeltem und 3fachem Betrieb erheblich an Zeit gespart werden kann, wodurch eine Verbilligung der Betriebsunkosten erreicht wird.

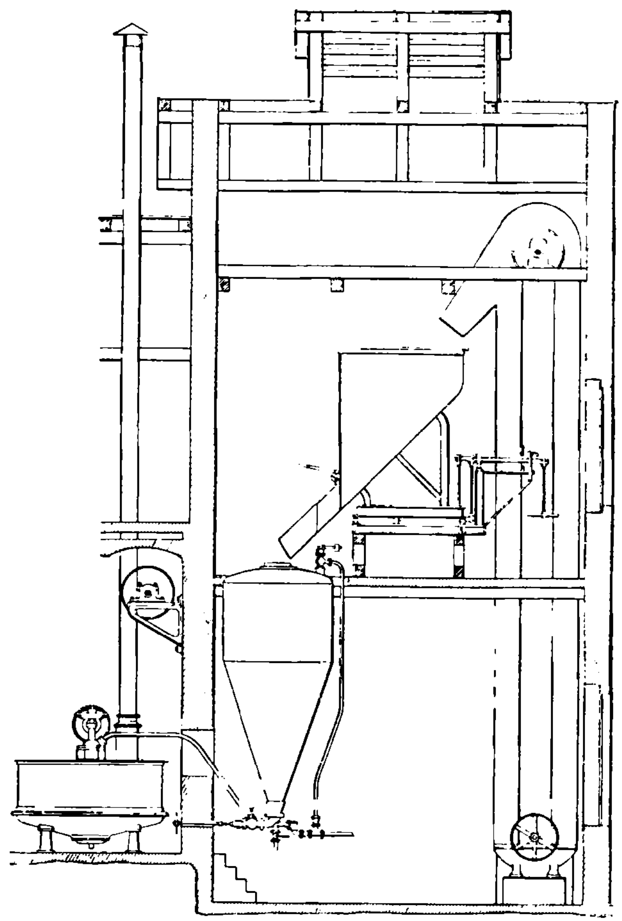
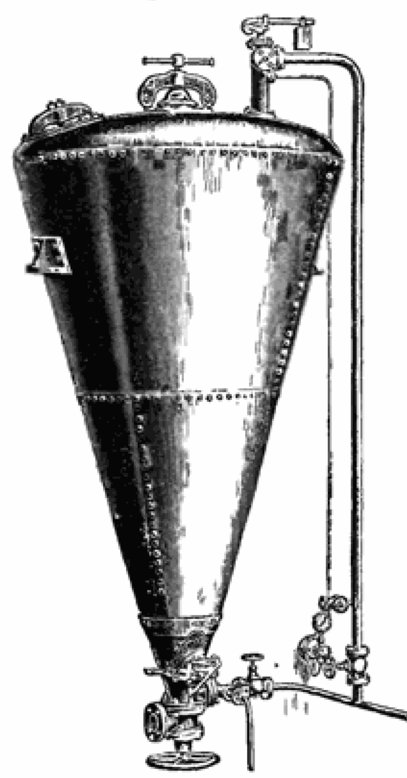


Abb. 211. Dämpfer mit Kartoffelwage, Elevator und Vormaischbottich.

Die in einigen Brennereien noch befindlichen automatischen Registrierwagen sind mit einem selbsttätigen Zählwerk ausgerüstet, an dem man zu jeder Zeit ablesen kann, welche Gewichtsmengen Kartoffeln über die Wagen gelaufen sind. Die Wagen nehmen nur einen geringen Raum ein, so daß sie auch bei beschränkten Raumverhältnissen über dem Henze noch aufgestellt werden können. Die Einzelteile dieser komplizierten Registrierwagen werden aber durch die im Waschraum und Heizraum unvermeidlichen Schwaden und Dämpfe stark angegriffen, wodurch die Zuverlässigkeit der Wagen natürlich stark leidet. Infolgedessen ist man auch fast allgemein wieder zu den einfachen Wiegevorrichtungen zurückgekommen.

Von der Kartoffelwage bzw. vom Kartoffelvorratskasten aus gelangen die Kartoffeln in den Henze, in dem die Aufschließung (Verkleisterung) der Stärke durch Dampf erfolgt. Früher dämpfte man die Kartoffeln in einem Dämpffasse ohne Hochdruck und zerkleinerte sie hinterher auf Quetschwalzen. Bei diesem sehr umständlichen und zeitraubenden sog. „alten“ Verfahren wurde nur eine sehr unvollkommene Aufschließung bewirkt, und dementsprechend waren die Ausbeuten verhältnismäßig gering. Einen großen Fortschritt für alle Brennereien bedeuteten die Apparate von HOLLEFREUND (1871) und BOHM (1872), bei denen zum ersten Male beim Dämpfen stärkemehlhaltiger Rohstoffe gespannte Dämpfe zur Anwendung gelangten. Eine vollkommene Umwälzung brachte die Einführung des vom Rittergutsbesitzer HENZE [1873] erfundenen Apparates, des nach ihm benannten HENZE-Dämpfers, der auch heute noch allgemein im Gebrauch ist. Die Verkleisterungs-

temperatur der verschiedenen Stärkearten ist nach LINTNER verhältnismäßig niedrig, so daß eine vollkommene Verkleisterung bei niedriger Temperatur erzielt werden könnte. Es würde dies jedoch sehr viel Zeit in Anspruch nehmen und eine nachfolgende Zerkleinerung der Rohstoffe nötig machen. Gespannter Wasserdampf führt die vollständige Verkleisterung viel rascher durch und bewirkt außerdem beim Ausblasen eine derart vorzügliche Zerkleinerung, wie sie durch andere Apparate kaum zu erzielen wäre. Zum Verkleistern benötigt die Stärke in erster Linie Wasser, welches sich im Zellsafte der Kartoffel in ausreichendem Maße vorfindet. Beim Dämpfen findet zunächst eine Wasseraufnahme durch die Stärke statt. Die Körnchen quellen auf und füllen den Inhalt der Zelle vollkommen aus, wobei das zur Verkleisterung nicht benötigte Wasser durch die beim Dämpfen durchlässig gewordene Zellwand hinausgedrängt wird und als sog. Fruchtwasser austritt. Gleichzeitig findet eine Lösung der Intercellularsubstanz statt, so daß die Zellen vollkommen voneinander getrennt und nur noch durch die Schale, die hauptsächlich aus Korkzellen besteht, zusammengehalten werden. Durch die Einwirkung der hohen Temperatur beim Dämpfen werden aber auch gleichzeitig die Zellwände derartig verändert, daß es der Diastase möglich wird, durch sie hindurch einzudringen. Bei Anwendung höheren Druckes tritt nicht nur Verkleisterung, sondern auch Verflüssigung der Stärke ein. Nach DELBRÜCK und STUMPF genügt hierzu schon eine Temperatur von 125⁰. Die verflüssigte Stärke hat die Eigenschaft, erst bei verhältnismäßig niedriger Temperatur wieder zu gerinnen, aber bei der für die verzuckernde und verflüssigende Wirkung der Diastase günstigsten Temperatur noch flüssig zu bleiben. Hierauf ist auch wohl die bedeutend schnellere Verzuckerung der mit Hochdruck gedämpften Rohmaterialien zurückzuführen. Die Aufschließung der Stärke im HENZE-Dämpfer ist eine nahezu vollkommene. Infolge der Einwirkung der im Zellsafte vorhandenen Säuren und Salze findet beim Dämpfen bereits eine geringe Hydrolysierung der Stärke statt. MAERCKER fand z. B. in rohen Kartoffeln 1,96%, in gedämpften Kartoffeln dagegen 8,51% Zucker. Beim Dämpfen unter hohem Drucke werden aber gewisse Zuckerarten zerstört (Caramelbildung), so daß mit der Aufschließung der Stärke ein geringer Verlust an gärungsfähigem Material Hand in Hand geht. Auch ein Abbau der in Kartoffeln vorhandenen Eiweißstoffe findet beim Dämpfen statt.


Abb. 212.
Henze der Firma PAUCKSCH.

Der jetzt allgemein in Kartoffelbrennereien verwendete HENZE-Dämpfer hat entweder eine rein konische Form, wie derjenige der Firma PAUCKSCH in Landsberg (Abb. 212), oder er besteht aus einem zylindrischen Teil mit konischem Ansatz. Er besitzt ein Mannloch, das gleichzeitig als Einfülloch dient und nach behördlicher Vorschrift einen Durchmesser von 400 *mm* besitzen muß. Außerdem sind an ihm angebracht: 1. ein Sicherheitsventil; 2. ein Druckmesser (Manometer); 3. mehrere Dampfeinströmungen, mindestens zwei, u. zw. eine an der tiefsten Stelle des Konus, die andere oben; 4. ein Hahn zum Ablassen des Kondenswassers; 5. ein Ausblaseventil; 6. ein Steinfänger, der zwischen Ausblaseventil und Vormaischbottich eingeschaltet ist und dazu dient, Fremdkörper abzufangen; 7. ein Ausblaserohr, durch welches die Kartoffelmasse in den Vormaischbottich gelangt; 8. ein oben angebrachter Lufthahn, der dazu dient, bei Verarbeitung stärkereicher Kartoffeln, bei denen kein Kondenswasser abgelassen wird, die Luft aus dem Henze ausströmen zu lassen.

Abb. 213 stellt einen Henze mit Rührwerk von C. G. BOHM dar, der sich besonders für die Verarbeitung von Getreide und Mais eignet.

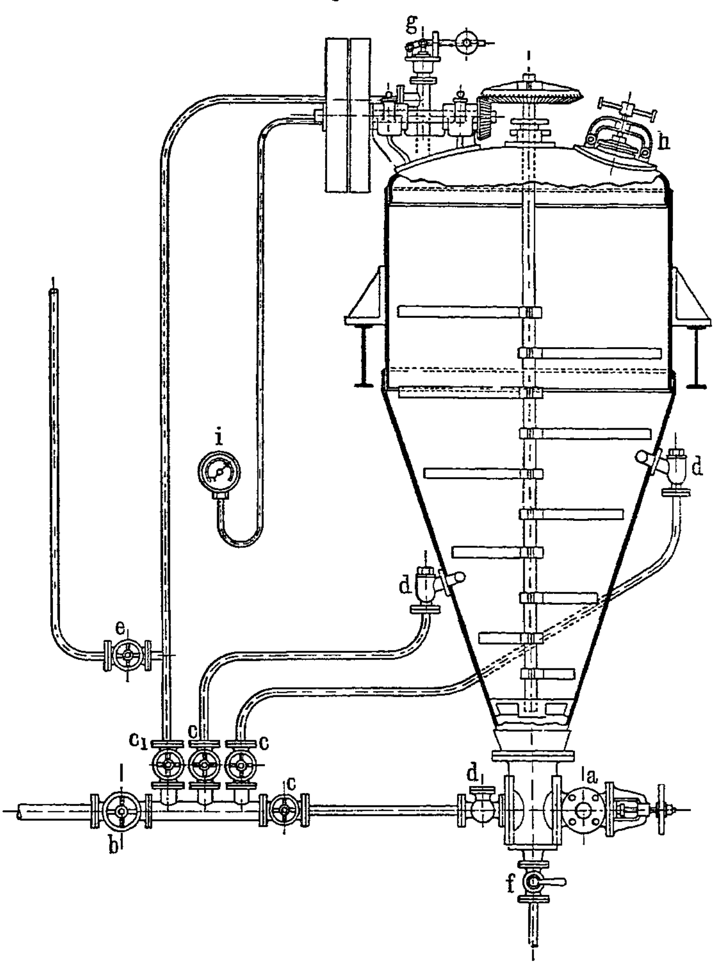


Abb. 213. Schnittbild eines modernen stehenden Henze mit Rührwerk (C. G. BOHM). *a* Ausblaseventil; *b* Hauptdampfventil; *c* 3 Kochventile; c_1 Dampfdruckventil; *d* 3 Rückschlagventile; *e* Luft- u. Dampfblaseventil; *f* Spülwasser-(Fruchtwasser-)Hahn; *g* Sicherheitsventil; *h* Mannloch- u. Füllverschluß; *i* Manometer.

Abb. 214 zeigt den Verschluß des Mannloches, Abb. 215 ein Henzeausblaseventil mit Steinfänger.

Die Größe des Henze richtet sich nach der zur Verarbeitung kommenden Kartoffelmenge. Das Fassungsvermögen ist abhängig von der Form desselben, von der Größe der Kartoffeln und ihrem Stärkegehalt. Nach FOTH beanspruchen 100 *kg* Kartoffeln 142,8 *l* Henzeraum, oder 100 *l* Henzeraum fassen 70 *kg* Kartoffeln. Bei der Berechnung der erforderlichen Henzegröße ist die täglich zu erzeugende Alkoholmenge zugrunde zu legen. Für die Herstellung von 1 *hl* Weingeist (100%) ist je nach der Form des Dämpfapparates und dem Stärkegehalt des verarbeiteten Rohstoffes ein Henzeraum von 1400–1600 *l* erforderlich.

Da die Dämpfer einen ziemlich hohen Druck aushalten müssen, ist eine Prüfung auf ihre Betriebssicherheit vor Inbetriebsetzung und alle 4 Jahre nach dieser notwendig. Eine Anfertigung des Deckelverschlusses, des Konus und der Armaturstutzen aus Gußeisen ist nicht statthaft. Die Verschlußschrauben müssen gegen Abrutschen gesichert sein. Der Betriebsdruck darf höchstens nur $1^1/_2$ *Atm.* geringer sein als der Kesseldruck.

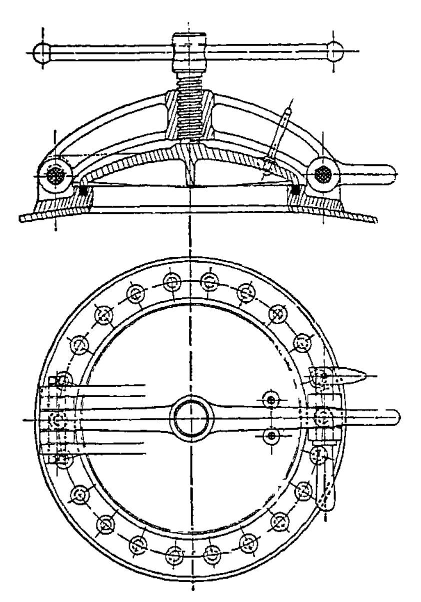


Abb. 214.
Mannlochverschluß des Henze.

Ausführung des Dämpfens. Die Art des Dämpfens ist abhängig von dem Stärkegehalt der Kartoffeln. Seit dem Inkrafttreten des neuen Brannt-

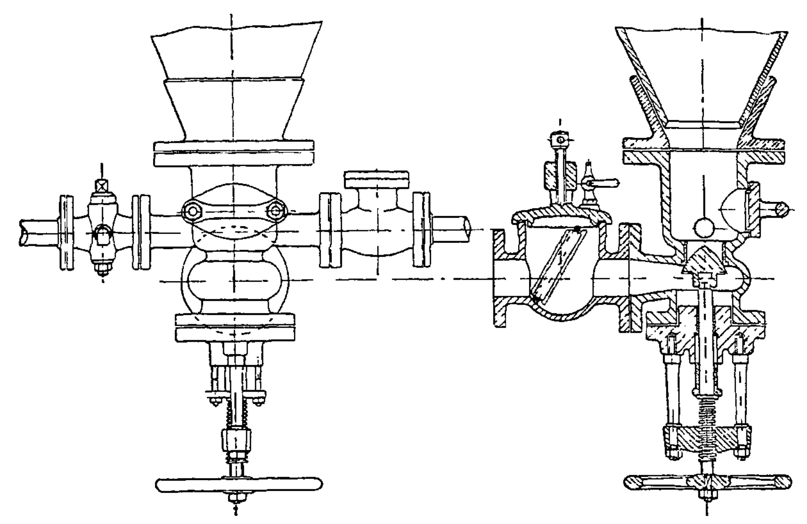


Abb. 215. Henzeausblaseventil mit Steinfänger (WAGENER, Küstrin).

weinsteuergesetzes ist man von der extremen Dickmaischung abgekommen und zur Herstellung von Dünnmaischen oder solchen mit einem mittleren Extraktgehalte übergegangen. Man hat es daher nicht mehr wie früher nötig, neben dem Kondenswasser auch einen Teil des aus den Kartoffeln austretenden Fruchtwassers wegzulassen, sondern verwendet bei Verarbeitung sehr stärkereicher Kartoffeln sogar einen Teil des Kondenswassers. Hat man sehr stärkereiche Kartoffeln zu verarbeiten und ist das Betriebswasser in biologischer Hinsicht nicht vollkommen einwandfrei, so verwendet man das ganze Kondenswasser mit. Man schließt dann den Fruchtwasserhahn, öffnet den Lufthahn am oberen Boden des Henze und kocht durch die untere Dampfzuleitung. Der obere Lufthahn wird geschlossen, sobald die Luft aus dem Henze vollkommen verdrängt ist. Dann erhöht man langsam den Druck durch Zufuhr von Dampf, u. zw. auf 2,5—3—3,5 *Atm.* Das im Henze sich sammelnde Fruchtwasser läßt man zweckmäßig in den Vormaischbottich ab, weil es sonst bei zu starker Ansammlung das Gardämpfen der Kartoffeln verzögern könnte. Bei stärkereichen Kartoffeln verwendet man meist 3—3,5 *Atm.* Druck. Bei stärkearmen Sorten kommt man mit einem Druck von 3 *Atm.* gut aus. Auf 3—3,5 *Atm.* läßt man den Druck ungefähr 10—15′ stehen, dann werden die Kartoffeln ausgeblasen. Bei Verarbeitung von Kartoffeln von mittlerem Stärkegehalt gibt man bei offenem Fruchtwasserhahn so lange Dampf, bis der Henze zur Hälfte angewärmt ist, schließt dann den Fruchtwasserhahn und gibt von unten Dampf, bis der gewünschte Druck erreicht ist. Bei stärkearmen Kartoffeln dämpft man so lange von oben, bis der Henze vollkommen angewärmt ist, was sich dadurch kundgibt, daß durch den Fruchtwasserhahn kein Kondenswasser, sondern Dampf ausströmt. Bei Kartoffeln mit ganz abnorm niedrigem Stärkegehalt läßt man etwas Fruchtwasser ab, um keine zu dünnen Maischen zu erzielen, dann gibt man von unten Dampf und verfährt, wie oben angeführt, weiter. Zur Zeit der Maischraumsteuer ließ man sowohl bei stärkearmen als auch bei stärkereichen Kartoffeln Fruchtwasser weglaufen, um eine möglichst *konz.* Maische zu erhalten. Das Fruchtwasser enthält stickstoffhaltige Substanzen, Zucker, und bei höherem Druck gelöste Stärke und Salze. Die Verluste an gärungsfähigen Materialien, welche hierdurch entstanden, waren teilweise recht beträchtlich. Daher kam es auch, daß die damalige Ausbeute im günstigsten Falle nur 84% der theoretischen betrug. Sehr schwer lassen sich erfrorene und faule Kartoffeln aufschließen, da sie im Henze leicht zusammensinken, so daß der Dampf sich nicht gleichmäßig verteilen kann. Es ist hier vor allem notwendig, möglichst langsam anzudämpfen. Bei schnellem Andämpfen tritt meist das Fruchtwasser aus den durch den Frost teilweise zerstörten Zellwänden aus, so daß

die Stärke nur unvollkommen verkleistert. Es ist zweckmäßig, den Lufthahn am oberen Deckel des Henze etwas geöffnet zu lassen. Häufig wird jedoch trotzdem kein vollkommenes Aufschließen der Kartoffeln erreicht. Es finden sich dann in den verzuckerten Maischen noch Stücke von unvollständig gedämpften Kartoffeln. Dies gibt sich bereits beim Ausblasen durch starkes, kanonenschußähnliches Krachen kund. Das Ausblasen der Kartoffelmasse muß stets mit einem Druck von etwa 3 *Atm.* geschehen. Aus diesem Grunde ist es notwendig, während des Ausblasens etwas Dampf zuströmen zu lassen. Der Dampfverbrauch beträgt nach GOSSLICH und ELLRODT pro 100 *kg* Kartoffeln etwa 18,6—18,7 *kg*.

Das Ausblasen der Kartoffelmasse findet durch das Ausblaserohr statt. Zunächst öffnet man das Ausblaseventil nur ein wenig, um das im Konus des Henze angesammelte Fruchtwasser in den Vormaischbottich abzulassen. Dann öffnet man das Ventil weiter. Die Kartoffeln, die im Henze meist noch in vollkommen intaktem Zustande vorhanden sind, werden durch den auf ihnen lastenden Druck beim Öffnen des Ausblaseventils durch dieses hindurchgepreßt, wodurch unter gleichzeitiger Druckentlastung eine Zerkleinerung erreicht wird. Eine weitere Zerkleinerung erfolgt beim Durchdrücken der Masse durch den Rost des Steinfängers. Am intensivsten werden die Kartoffeln jedoch beim Austritt aus dem Ausblaserohr zermalmt, wo infolge plötzlicher Druckentlastung ein explosionsartiges Zerstäuben der Masse eintritt. Hierbei soll sogar eine teilweise Zersprengung der Zellen selbst erfolgen. Jedenfalls wird eine vollkommene Trennung der einzelnen Zellen voneinander erreicht, was beim Maischprozeß den Zutritt der Diastase zur Stärke wesentlich erleichtert und den Verzuckerungsvorgang fördert. Beim Ausblasen kommt die Masse mit einer derartig hohen Temperatur in den Vormaischbottich, daß die Berührung mit dem Malze sofort die Diastase zerstören würde. Dies war auch anfangs bei Einführung des HENZE-Dämpfers sehr häufig der Fall, und erst die Einführung des Exhaustors schaltete diesen Übelstand aus. Der Exhaustor besteht aus einem auf den Vormaischbottich aufgesetzten runden oder viereckigen Kamin, der an das Ausblaserohr angeschlossen und mit einem Dampfstrahlgebläse versehen ist. Durch dieses Gebläse werden die heißen Dämpfe abgeführt und kalte Luft durch den Bottich, der heißen Kartoffelmasse entgegen, gesaugt. Der Exhaustor hat aber den Nachteil, daß er meist sehr schwer zu reinigen ist und so häufig eine sehr große Infektionsgefahr für die Maische bildet. Man bläst daher in neuerer Zeit nicht mehr die Kartoffelmasse in den Exhaustor aus, sondern gegen eine am Deckel des Vormaischbottichs angebrachte Prellglocke. Der Exhaustor dient dann nur noch dem Schwadenabzug, kann aber auch durch einen Ventilator ersetzt werden.

c) Maischbereitung.

Zweck der Maischbereitung ist, die im Henze verkleisterte Stärke in gärungsfähigen Zucker (Maltose) zu verwandeln. Dies geschieht entweder durch die Diastase des Malzes oder durch Pilzdiastase, wie beim Amyloverfahren.

Der Übergang der Stärke in Zucker ist, wie schon bei der Diastase besprochen, kein direkter, sondern erfolgt über nichtvergärbare Zwischenprodukte hinweg. Es sind dies die lösliche Stärke und die verschiedenen Arten der Dextrine. Die Menge der entstehenden Maltose ist abhängig von der Konzentration der Maische, von der Dauer der Einwirkung der Diastase und von der hierbei angewendeten Temperatur. In Maischen von mittlerer Konzentration, wie man sie z. Z. in den Brennereien verarbeitet, werden meist etwa 80% der Stärke in Maltose verwandelt, während man früher bei Verarbeitung von Dickmaischen nur 65—70% der Stärke als Maltose erhielt. Es findet jedoch bei Gegenwart eines Überschusses an Diastase während der Gärung eine weitere Verzuckerung der Dextrine statt, so daß es dadurch möglich ist, die gesamte Stärke in Zucker und diesen in Alkohol und Kohlensäure zu verwandeln. Von den verschiedenen Dextrinen ist durch die in der Brennerei gebräuchliche Hefe nur das Maltodextrin vergärbar; doch gibt es Hefearten, wie z. B. Saccharomyces Pombe und Logos, die auch die übrigen Dextrine spalten können. Die Zuckerbildung aus der Stärke mittels Diastase ist ein katalytischer Akt. Es müßten demnach unbegrenzte Mengen Stärke durch geringe Mengen Diastase verzuckert werden können. Dies ist auch tatsächlich der Fall, wenn die Verzuckerung bei niedriger Temperatur, etwa 30°, vor sich geht. Diese niedrige Verzuckerungstemperatur anzuwenden,

ist praktisch nur möglich, wenn man mit vollkommen sterilen Materialien und Apparaten arbeitet. Die Kartoffeln, die im Henze durch einen Druck von 3 *Atm.* aufgeschlossen werden, sind absolut keimfrei, vorausgesetzt, daß es sich um gesundes Material handelt. Bei Verarbeitung angefrorener oder fauler Kartoffeln, die im gedämpften Zustande noch Stücke roher Kartoffeln enthalten, besteht immer noch die Gefahr, daß die Masse nicht vollkommen sterilisiert war. Niemals aber wird es gelingen, in den Mälzereien ein vollkommen steriles Malz zu erzielen. Es ist daher die Anwendung niedriger Verzuckerungstemperaturen ohne weiteres ausgeschlossen. Sie wird dagegen möglich, wenn man das fertige Malz vor der Verwendung sterilisiert. Durch hohe Temperatur läßt sich dies nicht erreichen, da hierdurch die Diastase zerstört wird. Man muß daher zu desinfizierenden Mitteln greifen. Nach SOMLO (s. Malz) eignet sich hierfür sehr gut das Formalin. Bei Behandlung mit verdünnten Lösungen soll es möglich sein, die dem Malze anhaftenden Mikroorganismen vollkommen abzutöten, ohne die Diastase zu schädigen. Ja es soll sogar eine Steigerung der verzuckernden Kraft beobachtet worden sein. Im allgemeinen wählt man jedoch keine so niedrigen Verzuckerungstemperaturen, sondern diejenige, die sich für die Praxis als am geeignetsten herausgestellt hat, nämlich Wärmegrade von 50–55°. Bei dieser Temperatur verläuft die Verzuckerung sehr rasch, aber es tritt auch eine Schwächung der Diastase ein. Da das Malz meist mit Hefeschädlingen behaftet ist, darf man sich mit der Innehaltung dieser Temperatur nicht begnügen, sondern muß, um die Schädlinge abzutöten oder zum mindesten zu schwächen, die Maische zum Schlusse auf eine noch höhere Temperatur bringen. Nach HENNEBERG genügt die Einwirkung einer Temperatur von 55° während 15′, um die Hefeschädlinge abzutöten. In der Praxis hat es sich jedoch herausgestellt, daß hierfür die Einwirkung einer solchen von mindestens 60–62,5° nötig ist. Man würde in der Lage sein, noch höhere Temperaturen anzuwenden, wenn eine vollkommene Verzuckerung der Stärke ohne weiteres erzielt würde und man infolgedessen die Diastase nachher entbehren könnte. Dies ist jedoch nicht möglich, abgesehen von einem besonderen Maischverfahren, dem sog. Mastschlempeverfahren, bei dem nicht die sämtliche Stärke in Alkohol verwandelt werden soll, sondern bei dem statt auf hohe Alkoholausbeute mehr Wert auf die Erzeugung einer nährstoffreichen Schlempe gelegt wird. Wir können demnach bei dem gewöhnlichen Maischverfahren nicht über die Abmaischtemperatur von 60–62,5° hinausgehen. Häufig ist jedoch auch diese schon zu hoch, wenn es sich z. B. um ein sehr diastasearmes Malz handelt. Man ist aber genötigt, noch höher zu gehen, wenn das Malz stark mit Pilzen behaftet ist, muß aber dann wesentlich größere Malzmengen anwenden. Neben der Verzuckerung wird gleichzeitig eine Peptonisierung der Eiweißstoffe bewirkt.

Die Maischbereitung wird daher nach bestimmten Gesichtspunkten im praktischen Betriebe durchgeführt. Man gibt zunächst eine ganz geringe Menge Malz in den Vormaischbottich und läßt durch geringes Öffnen des Ausblaseventils das Kondens- bzw. Fruchtwasser zufließen. Dieses kühlt man rasch auf die Maischtemperatur von 50–55° ab, dann bläst man unter ständigem Rühren das Dämpfgut in den Vormaischbottich. Man reguliert die Schnelligkeit des Ausblasens und die Kühlung derartig, daß während des Maischaktes die Temperatur nicht über 55° steigt. Die Temperatur wird durch ein am Vormaischbottich angebrachtes Stock- oder Winkelthermometer ständig beobachtet. Größere Mengen Malz gibt man erst in den Vormaischbottich, wenn das Thermometer in die Flüssigkeit eintaucht und man so die Temperatur ständig kontrollieren kann, so daß ein Verbrühen der Diastase ausgeschlossen ist. Man kann dann die ganze Menge Malz auf einmal zugeben oder in mehreren Portionen. Zweckmäßig trägt man es in mehreren Anteilen ein, von denen der letzte kurz vor Schluß des Ausblasens oder direkt nach dem Ausblasen zugegeben wird. Wenn die Kartoffelmasse zu etwa $^3/_4$–$^4/_5$ ausgeblasen ist, erhöht man durch Verringern der Kühlung oder durch schnelleres Ausblasen die Temperatur der Maische auf 60–62°. Dieses Erhöhen hat den Zweck, eine Pasteurisation der Maische und eine Verzuckerung der Malzstärke zu bewirken. Bei diesen Temperaturen läßt man die Maische etwa 10–15′ stehen. Ein zu langes Stehenlassen kann nachteilig sein, da man dadurch die Diastase des Malzes schädigt und dann größere Malzmengen benötigt. Im allgemeinen verwendet man in der Brennerei pro 100 *kg* Kartoffeln etwa 2 *kg* Malzgetreide von guter Keimfähigkeit. Bei schlechter Keimfähigkeit benötigt man entsprechend mehr.

Bei einer besonderen Form der Gärung, der sog. Schaumgärung, wird empfohlen, einen Teil des Malzes der Maische nach dem Abkühlen zuzugeben. Dies hat sich zwar im angegebenen Falle vielfach bewährt, zeigt aber den Nachteil, daß die Maische dadurch leicht infiziert wird. Will man dieses Mittel anwenden, so muß das Malz in biologischer Hinsicht absolut einwandfrei sein und vor dem Quetschen gewaschen oder durch desinfizierende Mittel, wie Formalin, sterilisiert werden.

Etwas anders wird die Maischbereitung bei dem sog. **Mastschlempeverfahren** gehandhabt. Hier will man die verzuckernde Wirkung der Diastase ausschalten, um eine an Kohlehydraten reiche Schlempe zu erhalten. Man kann dies auf 2 Arten erreichen. Entweder verwendet man weniger Malz (pro 100 *kg* Kartoffeln 1 *kg*), oder man schaltet nach beendeter Lösung der Stärke die Nachwirkung der Diastase durch ihre Zerstörung mit hohen Maischtemperaturen aus. Man erhitzt dann die Maische statt auf 60—62,5° auf 70° und überläßt sie der Einwirkung dieser Temperatur etwa 30'. So bereitete Maischen enthalten etwa 20—25% der Kohlehydrate als Dextrin, die nicht von der Hefe gespalten werden können. Sie vergären daher je nach der Malzmenge und der Höhe der Abmaischtemperatur nur auf 3—5° Balling.

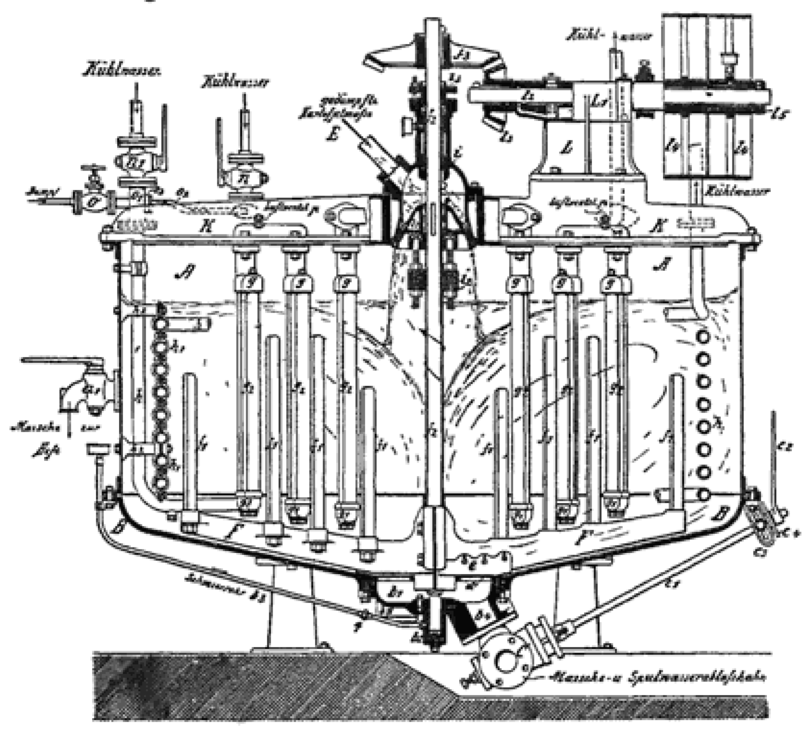


Abb. 216. Vormaischbottich von KLETZSCH, Koswig.

Nach der Verzuckerung wird die Maische auf die Anstelltemperatur abgekühlt. Dies geschieht meist mittels einer im **Vormaischbottich** vorhandenen **Kühlvorrichtung**. Früher verwendete man Kühlschiffe. Von diesen ist man ganz allgemein wegen der großen Infektionsgefahr abgekommen. Auch Kühlvorrichtungen außerhalb des Vormaischbottichs werden in Kartoffelbrennereien kaum mehr benutzt. Nur in den seltenen Fällen, in denen bei starkem Betrieb der Vormaischbottich immer wieder möglichst schnell für eine neue Maischung freigemacht werden muß, werden Flächen-, Röhren- und Spiralkühler benutzt, in denen die Kühlung der Maische außerhalb des Vormaischbottichs erfolgt.

Abb. 216 zeigt einen Vormaischbottich der Firma KLETZSCH, Koswig, mit eingebauter Maischmühle. Er ist auf gußeisernen Füßen montiert und besteht in der Hauptsache aus dem schmiedeeisernen Mantel *A*, dem gußeisernen konischen Boden *B*, der Bodenvertiefung b_1 mit Stroh- und Queckenfänger *d*, dem Dreiwegehahn *C* für den Maischabfluß und den Spülwasserablauf, dem gußeisernen Tragebalken *K* in Verbindung mit dem Vorgelege, den vertikalen hängenden Röhrenkühlern g_2, der Maischmühle *i*, der Kühlschlange *h*, dem kombinierten Zentrifugal- und Rechenmischwerk f_1 und *F* und dem schmiedeeisernen Deckel. Die gedämpfte Masse wird durch die im Tragbalken befindliche Maischmühle *i* in den Vormaischbottich geblasen. Der Bottichdeckel trägt ferner noch ein Dunstrohr mit Verschlußklappe, durch die während der Verzuckerung der Luftzutritt abgeschlossen werden kann.

Abb. 217 zeigt den Zentrifugalmaisch- und Kühlapparat der MASCHINENBAU A.-G., GOLZERN-GRIMMA. Das Rührwerk besteht aus einem doppelten Propellerflügel, welcher der Form des Bodens angepaßt ist. Die Welle läuft unten in einer Pockholzführung, oben hängt sie auf einem Spezialkugellager. Der Antrieb erfolgt mit Zahnrädern. Die Kühlvorrichtung besteht aus einer kupfernen Kühlschlange, die aus einzelnen, durch Schrauben verbundenen Stücken besteht und dadurch leicht zerlegt werden kann. Das Ausblasen der Maische erfolgt gegen eine zurückklappbare gußeiserne Glocke, aus welcher das eingeblasene Maischgut nach unten fällt. Die Glocke wird zur Reinigung zurückgeklappt. Das Absaugen der Dünste erfolgt durch Dampfstrahlgebläse oder Zentrifugalexhaustor.

Eine von diesen Vormaischbottichen abweichende Form besitzt der Wannenvormaischbottich von GEBR. SACHSENBERG & ROSSLAU, der für bestimmte Spezialzwecke gebaut wird.

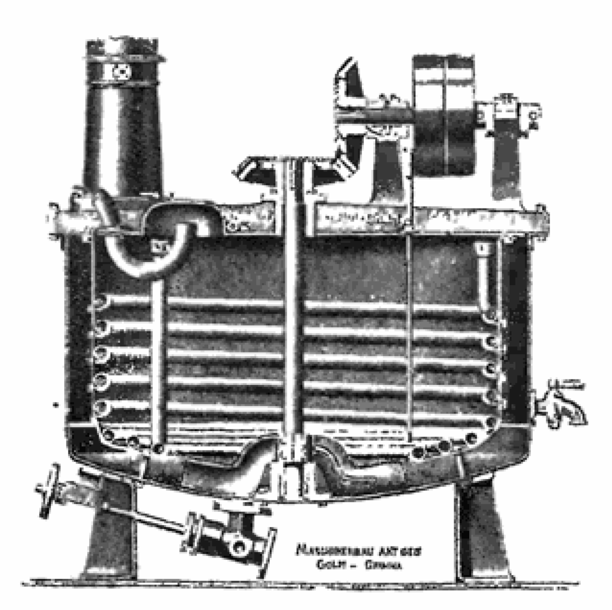


Abb. 217. Maisch- und Kühlapparat der MASCHINENBAU A.-G., GOLZERN-GRIMMA.

Von einem guten Vormaischbottich muß man in erster Linie ein gutes Mischen der Maische verlangen. Er muß bei geringem Wasserverbrauch eine schnell wirkende Kühlung besitzen, muß leicht zu reinigen sein und soll wenig Kraft verbrauchen. Man gibt dem Bottich gewöhnlich den 2—3fachen Durchmesser der Mantelhöhe. Für 1000 *l* Maische benötigt man etwa 1400 *l* Bottichraum. Das Rührwerk soll, je nach Größe des Vormaischbottichs, 60—100 Umdrehungen pro Minute besitzen. Der Vormaischbottich muß das Einmaischquantum innerhalb einer Stunde auf die Anstelltemperatur von 18° herunterkühlen und darf hierzu pro 1 *l* Maische nicht mehr als 2,5 *l* Kühlwasser verbrauchen bei einer Wassertemperatur von 10°.

Entschalung der Maische. Zur Zeit der Maischraumsteuer befüllte man zur vollkommenen Ausnutzung des Maischraums die Bottiche möglichst stark. Da man aber auch gleichzeitig sehr konzentriert maischen mußte, *konz.* Maischen aber bei der Gärung sich stark aufblähen, so war es nötig, einen sehr großen Steigraum zu lassen, wenn das Überlaufen der Maische verhindert werden sollte. Um nun die Maische dünnflüssiger zu machen und doch eine stärkere Befüllung der Maischbottiche zu ermöglichen, befreite man sie von einem Teile der Treber. Man konnte dann mit einem geringeren Steigraum auskommen und mehr Maische in den Gärbottich geben. Das Enttrebern hatte aber auch den Vorteil, daß weniger Verstopfungen der Destillierapparate vorkamen. Bei Verarbeitung der Dünnmaischen, wie sie z. Z. in den Brennereien verwendet werden, ist eine Entschalung der Maischen nicht mehr so dringend nötig, da man vor allem jetzt infolge des Fallens der Maischraumsteuer den Steigraum so hoch nehmen kann, daß ein Überlaufen der Maische verhindert wird. Bei einzelnen enggebauten Destillierapparaten ist es auch jetzt noch ratsam, die Maische zu entschalen. Auch bei Verarbeitung fauler und erfrorener Kartoffeln, die durch das Dämpfen meist nicht vollkommen aufgeschlossen werden und daher häufig noch unaufgeschlossene Stücke enthalten, ist die Benutzung eines Entschalers dringend zu empfehlen. Das Entschalen der Maische hat in neuester Zeit bei der Herstellung von hochprozentigem Spiritus wieder an Bedeutung gewonnen, da man alle Störungen in dem Gang des Destillierapparates durch Verstopfungen u. s. w. vermeiden will. Von den vielen Konstruktionen, die in der Brennerei Verwendung fanden und teilweise noch finden, ist wohl der am meisten gebrauchte die Schneckenpresse der BROMBERGER SCHLEPPSCHIFFAHRTSGESELLSCHAFT.

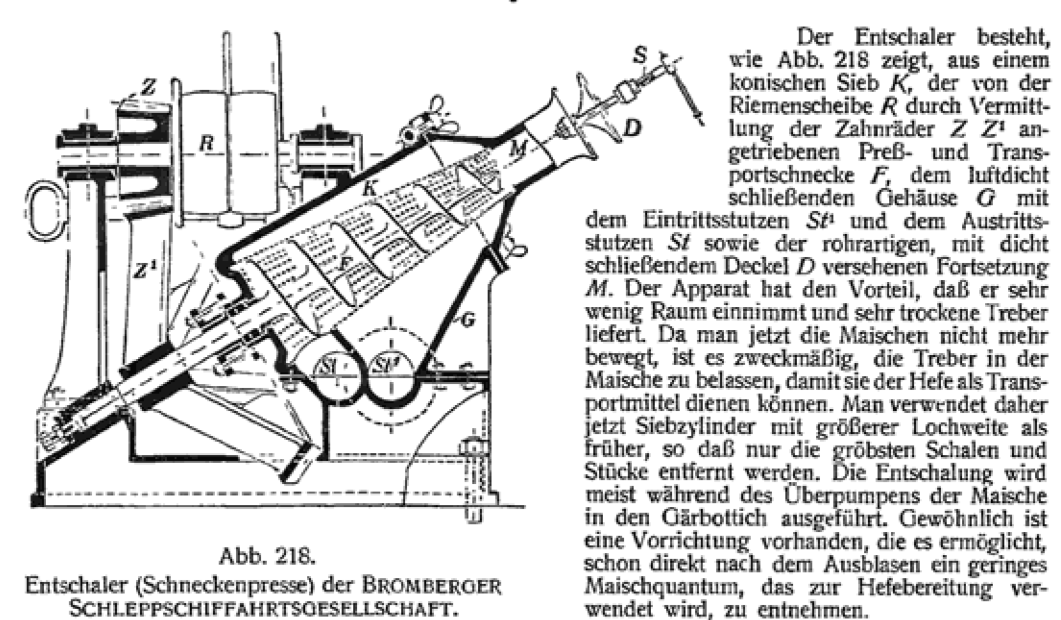


Abb. 218.
Entschaler (Schneckenpresse) der BROMBERGER SCHLEPPSCHIFFAHRTSGESELLSCHAFT.

Der Entschaler besteht, wie Abb. 218 zeigt, aus einem konischen Sieb *K*, der von der Riemenscheibe *R* durch Vermittlung der Zahnräder *Z* Z^1 angetriebenen Preß- und Transportschnecke *F*, dem luftdicht schließenden Gehäuse *G* mit dem Eintrittsstutzen St^1 und dem Austrittsstutzen *St* sowie der rohrartigen, mit dicht schließendem Deckel *D* versehenen Fortsetzung *M*. Der Apparat hat den Vorteil, daß er sehr wenig Raum einnimmt und sehr trockene Treber liefert. Da man jetzt die Maischen nicht mehr bewegt, ist es zweckmäßig, die Treber in der Maische zu belassen, damit sie der Hefe als Transportmittel dienen können. Man verwendet daher jetzt Siebzylinder mit größerer Lochweite als früher, so daß nur die gröbsten Schalen und Stücke entfernt werden. Die Entschalung wird meist während des Überpumpens der Maische in den Gärbottich ausgeführt. Gewöhnlich ist eine Vorrichtung vorhanden, die es ermöglicht, schon direkt nach dem Ausblasen ein geringes Maischquantum, das zur Hefebereitung verwendet wird, zu entnehmen.

d) Hefebereitung.

Im Brennereibetrieb verwendet man ausschließlich obergärige Hefen, die infolge ihrer biologischen und physiologischen Eigenschaften für das in den Brennereien angewendete Gärverfahren besonders geeignet sind. Die Hefezuchtanstalt des INSTITUTES FÜR GÄRUNGSGEWERBE, Berlin, die die deutschen Brennereien mit Reinhefe versorgt, züchtete früher drei besondere Heferassen, XII, II und M. In neuester Zeit wird vorwiegend nur noch Rasse M gezüchtet, die sich in allen Brennereien vorzüglich bewährt hat. Rasse II wurde 1889 von LINDNER aus der Betriebshefe der Brennerei zu Gronowo reingezüchtet. Rasse XII wurde 1902 von MATTHES reingezüchtet und Rasse M von HENNEBERG aus fünf verschiedenen Heferassen zusammengestellt.

Die Hefe enthält im abgepreßten Zustand 73,7–76,7% Wasser und 26,3–23,3% Trockensubstanz. Die Trockensubstanz enthält 8,1–9,9% Asche, 50,3–43,3% *N*-haltige und 41,6–46,8% *N*-freie Stoffe. In 100 Tl. Asche sind enthalten 52,7—54,4% Phosphorsäure, 0,6—0,9% Kalk und 4,8–4,9% Magnesia.

Die Hefe, die in der Brennerei zur Verwendung kommt, wird nach zwei verschiedenen Methoden gezüchtet, entweder durch Herstellung einer absoluten Reinzucht oder nach dem System der natürlichen Hefereinzucht. Das System der absoluten Reinzucht, das von HANSEN, Kopenhagen, in den Brauereibetrieb eingeführt wurde und jetzt durch DELBRÜCK und LINDNER in verschiedenen Brennereigroßbetrieben sinngemäße Anwendung gefunden hat, beruht darauf, die Hefe aus einer einzelnen Zelle zu züchten und so zahlreiche Abkömmlinge einer einzigen Art zu erlangen. Die absolute Reinzucht ist also charakterisiert durch Heranzüchtung der Hefe aus einer Zelle, Verwendung steriler Würzen oder Maischen und Ausschließung jeder Infektion bei der Weiterzucht. Das von DELBRÜCK aufgestellte System der natürlichen Reinzucht (*Ztschr. Spiritusind.* **1895**, 117) ermöglicht es, aus einem Gemisch von verschiedenen Mikroorganismen eine speziell gewünschte Art heranzuzüchten, u. zw. dadurch, daß man die für diese Art günstigsten Lebensbedingungen bietet und sie hierdurch im Kampfe gegen die übrigen Mikroorganismen stärkt und unterstützt. Die Anwendung dieses Systems ist in der Brennerei umso leichter, als es sich hier darum handelt, der ohnedies kräftigsten Hefe zum Siege zu verhelfen. Meist erreicht man jedoch durch die natürliche Reinzucht nicht absolute Rassenreinheit, sondern man erhält mehrere gleichartige Hefearten.

Nach DELBRÜCK erfolgt die Sonderung der Rassen bei der natürlichen Reinzucht durch Unterdrückung der unter bestimmten Kulturverhältnissen schwächeren Rassen

infolge der schnellen Entwicklung der stärkeren. Bei dieser Züchtung spielen eine wesentliche Rolle die Kulturverhältnisse, die Art, Konzentration und Zusammensetzung der Nährstoffe, Lüftung, Anhäufung von Umsatzstoffen, Temperatur, Belichtung, Anwesenheit von Reizstoffen oder Giften, Hemmung oder Förderung der Bewegung; ferner sind von großer Bedeutung hierbei die in Betracht kommenden Rasseneigentümlichkeiten. Zu diesen gehören Wachstumsenergie, Gärkraft, Anpassungsvermögen, Fähigkeit, besondere Verteidigungsgiftstoffe abzusondern, unverdauliche Nährstoffe durch Enzymwirkung abzubauen u. a.

Während man nach dem System der natürlichen Reinzucht in der Lage wäre, aus einem Gemisch verschiedener Hefen die kräftigste heranzuzüchten, geht man doch zweckmäßig in den Brennereien bereits von einer kräftigen Rasse aus und benutzt zu Anfang eine Reinzuchthefe, die man nach dem Gesetze der natürlichen Reinzucht weiterzüchtet. Hierbei sucht man die Hefe, der man den für ihre Entwicklung günstigsten Nährboden schafft, durch besondere Mittel gegen die ihr feindlich gesinnten Mikroorganismen zu schützen. Man sucht ihr zunächst ein Nährmedium zu bereiten, das möglichst frei von jeglichen fremden, ihr schädlichen Bakterien ist. Dies erreicht man durch Anwendung höherer Temperaturen bei der Bereitung des Nährmediums, die geeignet sind, die ev. in ihm vorhandenen Bakterien oder deren Keime zu töten oder mindestens derartig abzuschwächen, daß es der Hefe ein leichtes ist, durch ihre Lebenstätigkeit deren Entwicklung zu verhindern. Auch sucht man sie durch Einführung ihr günstig gesinnter Bakterien in ihrem Kampfe gegen die Schädlinge zu unterstützen. Diese Hefenfreunde sind die Kulturmilchsäurebakterien, die durch Bildung von Milchsäure einerseits das Aufkommen der säureempfindlichen Bakterien verhindern, andererseits aber durch Abbau der hochmolekularen Eiweißstoffe für die kräftige Ernährung der Hefe sorgen und dadurch diese für den Kampf um die Vorherrschaft geeigneter machen. Diese Wirkung der Milchsäurebakterien kann auch durch Zusatz technischer, organischer und anorganischer Säuren erreicht werden. Hierzu eignen sich besonders Flußsäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Milchsäure, Ameisensäure und Buttersäure. Auch Formalin kann in Verbindung mit anderen Säuren oder für sich allein hierzu verwendet werden. Besonders starke Gifte für die Hefeschädlinge sind die Umsatzstoffe der Hefe selbst. So kann die starke Kohlensäureentwicklung das Aufkommen der Essigsäurebakterien, die stark luftbedürftig sind, verhindern. Andererseits ist der von der Hefe erzeugte Alkohol ein starkes Spaltpilzgift.

Man muß daher, wenn man die Hefe im Kampfe gegen Spaltpilze unterstützen will, ihr die Möglichkeit geben, viel Alkohol zu erzeugen. Dies erreicht man durch Herstellung einer *konz.* Hefemaische. Vor allem aber ist es Grundbedingung, für die Hefe ein Nährmedium zu bereiten, in dem sie alle zu ihrer Vermehrung und kräftigen Entwicklung nötigen Nährstoffe vorfindet, u. zw. in einem für sie günstigen Verhältnis. Die Hefe braucht neben Kohlehydraten Eiweißstoffe und Salze, u. zw. kann sie als Nährstoffe nur diffusible Körper benutzen. Aus diesem Grunde muß die Stärke der Kartoffel, wenn sie der Hefe als Nahrung dienen soll, erst in Zucker verwandelt werden. Man verwendet daher in der Kartoffelbrennerei zur Herstellung des Nährmediums für die Hefe verzuckerte Kartoffelmaische. Die Kartoffelmaische ist aus Kartoffeln und Malz bereitet. Die Kartoffel enthält hauptsächlich Kohlehydrate, dagegen verhältnismäßig wenig stickstoffhaltige Bestandteile. Von letzteren enthält das Malz größere Mengen, die bei der Malzbereitung durch den Wachstumsprozeß abgebaut und in einen für die Hefenahrung günstigen Zustand übergeführt werden. Da die Gärkraft der Hefe nach M. HAYDUCKS Versuchen (*Ztschr. Spiritusind.* **1889**, 183) dem Eiweißgehalt der Hefe proportional ist, dieser aber mit der besseren Stickstoffernährung wächst, so ist die Herstellung einer möglichst stickstoffreichen Maische für die Hefezüchtung nötig. Aus diesen Gründen gibt man zur Maische, die zur Züchtung der Hefe dienen soll, noch

eine besondere Menge Malz. Dieses Malz kann auch durch andere Stoffe, die den Stickstoff in für die Hefe leicht assimilierbarer Form enthalten, ersetzt werden; so z. B. durch Hefeextrakt oder durch sonstige Hefenährpräparate. Man darf jedoch die Hefe nicht übermäßig mit stickstoffhaltigen Substanzen ernähren, da sie sonst leicht einen physiologischen Zustand erreicht, den DELBRÜCK als „geil" bezeichnet und der geeignet ist, eine in der Brennerei gefürchtete Form der Gärung, die Schaumgärung, hervorzurufen.

Die Herstellung der Hefenmaische geht folgendermaßen vor sich: Man entnimmt dem Vormaischbottich, nachdem die Hauptmaische zur Verzuckerung gestanden hat, eine bestimmte Menge süßer Maische, die man gewöhnlich durch Absieben oder durch Entschalungsapparate von den groben Trebern befreit. Diese Maische bringt man in ein besonderes Hefengefäß, dessen Größe gewöhnlich 5—10% der Hauptmaische beträgt. Es ist meist aus Holz hergestellt, u. zw. am besten aus Pitchpineholz. Des besseren Transportes wegen wird es auf Rollkarren gesetzt. Statt des Hefengefäßes verwendet man in großen Betrieben einen besonderen Hefenmaischapparat, der einem kleinen Maischbottich ähnelt, wie aus der Abb. 219 ersichtlich ist. Die Größe der Hefenaussaat ist in den einzelnen Betrieben ganz verschieden. In neuester Zeit ist man auf Grund wissenschaftlicher und praktischer Versuche mit Erfolg bestrebt, die Hefenaussaatmenge herabzusetzen, um die von der Hefe zum Aufbau ihres Plasmas benötigten Kohlehydrate, die für die Alkoholbildung verlorengehen, zu vermindern. Es gibt schon Brennereien, die nur mit 2% Hefe, auf das Maischvolumen berechnet, arbeiten. Im allgemeinen werden kleinere Brennereien im Interesse der Betriebssicherheit mit der Hefenaussaatmenge nicht sparen dürfen, während größere Betriebe, die mit Gärkesseln u. s. w. ausgerüstet sind, ohne Gefährdung der Betriebssicherheit die Hefenaussaatmenge ganz erheblich herabsetzen können.

Der dem Vormaischbottich in bestimmter Menge entnommenen süßen Maische mischt man fein zerquetschtes Malz hinzu und erwärmt die Masse auf etwa $62^1/_2{}^0$, um etwaige mit dem Malze in die Maische gelangte Mikroorganismen ab-

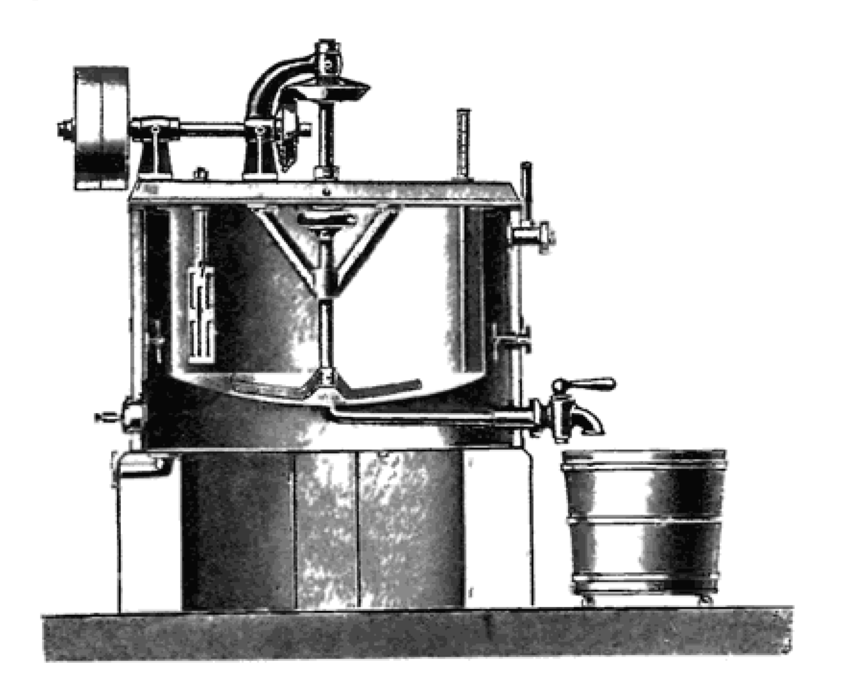


Abb. 219. Hefenmaischapparat von WAGENER, Kustrin.

zutöten. Bei dieser Temperatur läßt man die Hefenmaische 1—2^h^ zur Pasteurisation und zur Verzuckerung der Malzstärke stehen. Dann kühlt man sie auf etwa 55° ab und leitet die Säuerung durch Impfen der Maische mit einer Reinkultur von Milchsäurebakterien ein. Auch hier wendet man das System der natürlichen Reinzucht an. Obwohl die günstigste Temperatur für Entwicklung und Säuerung des Bacillus Delbrücki nach HENNEBERG bei 41—47° liegt, verwendet man im Interesse der Reinhaltung der Bakterien höhere Temperaturen. Denn unterhalb 50° liegt auch die Optimaltemperatur verschiedener wilder, der Hefe schädlicher Milchsäurebakterien, so daß bei dieser Temperatur niemals eine reine Säuerung erzielt würde. Man läßt daher in der Praxis die Maische zur Säuerung bei 50—56° 20—24^h^ stehen und benutzt zur Aufrechterhaltung dieser Temperatur sog. Wärmekammern. Es sind dies kleine mit Rippenheizkörpern versehene Kammern. In vielen Betrieben, in denen solche Wärmekammern nicht vorhanden sind, muß die Hefenmaische während der Säuerung ein- oder mehreremal aufgewärmt werden. Hierbei darf die Temperatur der Maische jedoch nicht über 60° gesteigert werden, da sonst infolge teilweiser oder vollständiger Abtötung der Milchsäurebakterien eine zu geringe Säurebildung stattfinden würde. Die Säurebildung ist abhängig von der Säuerungstemperatur, von der Bakterienart, von der Art der Nährstoffe und von der Aussaatmenge. Geht die Säuerung zu langsam vor sich, so erniedrigt man zweckmäßig die Temperatur, schreitet sie rasch vorwärts, so erhöht man sie. Man kann die Säurebildung auch befördern durch Zugabe einer größeren Impfmaischmenge und durch Umrühren während der Säuerung. Wenn der gewünschte Säuregrad erreicht ist (etwa 1,5—2,0°), wird die Hefenmaische zwecks Abtötung der Milchsäurebakterien auf 70—75° erhitzt. Vorher entnimmt man zweckmäßig aus der Mitte zum Ansäuern einer neuen Hefenmaische eine bestimmte Menge (0,5 *l* pro 100 *l* Hefenmaische); diese muß entweder bei einer Temperatur von 50—56° aufbewahrt oder unter 20° abgekühlt werden. Nachdem die Maische zur Pasteurisation $^1/_2$^h^ bei 70—75° gestanden hat, wird sie auf die Abstelltemperatur abgekühlt. Dies geschieht mit Hilfe beweglicher Kühler, die in das Hefengut eingehängt und durch Maschinenkraft auf und ab bewegt werden (Abb. 220). Die Abstelltemperatur richtet sich nach der Temperatur der Hefenkammer und muß so gewählt werden, daß die Hefenmaische bis zu ihrer Verwendung die Temperatur von $28^1/_2$—29° annimmt und bis auf 4—6° Balling vergärt. Das erstemal verwendet man Reinzuchthefe, u. zw. pro

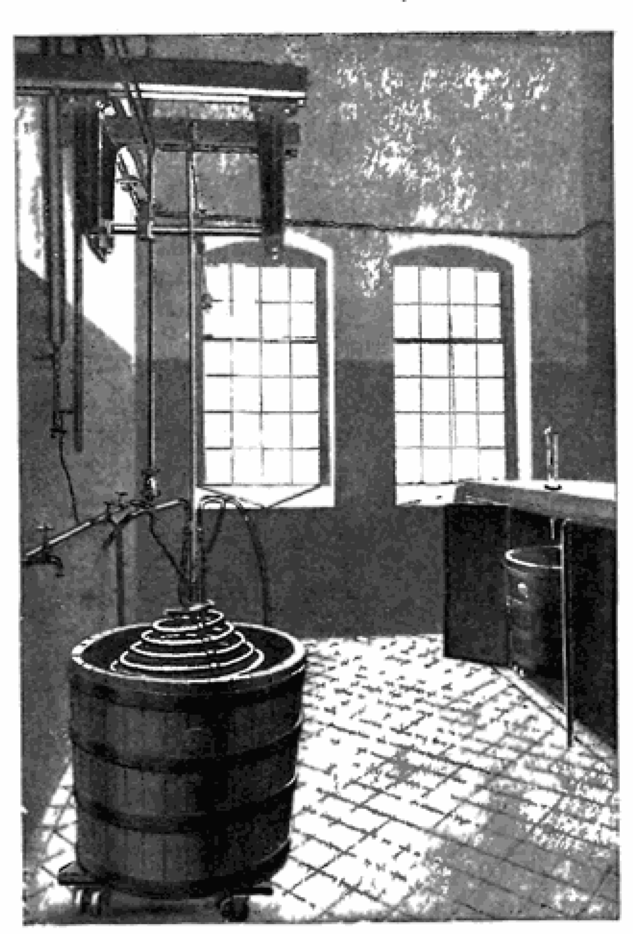


Abb. 220.
Hefenkammer mit Hefengefaß, Kuhler und Warmekammer

100 *l* Hefenmaische $^{1}/_{2}$—$^{1}/_{3}$ *kg*. Dann nimmt man von der vergorenen Hefenmaische immer eine bestimmte Menge zum Anstellen der neuen ab. Man verwendet von dieser Hefe, die man als Mutterhefe bezeichnet, pro 100 *l* Hefenmaische 10—20 *l*. Die Mutterhefe wird der Hefenmaische zweckmäßig bereits zugesetzt, wenn diese auf 30° abgekühlt ist. Sofort nach dem Zusammenbringen von Hefe und Maische beginnt die Hefe, sich unter gleichzeitiger Spaltung des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure zu vermehren. Aus der Hefenmaische, die anfangs unbeweglich dalag, beginnen Kohlensäurebläschen zu entweichen. Durch die Spaltung des Zuckers erhöht sich die Temperatur der Hefenmaische, wodurch wiederum die Vermehrungstätigkeit der Hefe gefördert wird. Dies geschieht jedoch nur bis zu einer gewissen Grenze, da die Hefe durch die Erzeugung von Alkohol ihrer Vermehrung selbst ein Ziel setzt. Nach Untersuchungen M. Haydücks und Rubners findet bei einem Alkoholgehalte der Maische von etwa 5 % keine Vermehrung der Hefe mehr statt. Die Hefe, die bis jetzt die Nährstoffe zum Aufbau neuer Zellsubstanz verwendete, verbraucht sie nun zu ihrem inneren Ausbau. Sie wird reif. Die Maische kommt in starke Bewegung. Mit dem Eintreten des Reifezustandes läßt die Bewegung der Maische wieder nach. Die reife Hefe wird nun zur Hauptmaische gegeben, u. zw. sobald diese beim Abkühlen die Temperatur von 30° erreicht hat. Vor dem Zusatze zur Hauptmaische muß auch durch mikroskopische Prüfung festgestellt werden, ob sich die Hefe während der Gärung rein erhalten hat. Einen ziemlich sicheren Anhalt hierfür gewährt auch die Untersuchung der vergorenen Hefenmaische auf die Säurezunahme während der Gärung. Haben sich keine säurebildenden Bakterien entwickelt, so hätte keine Vermehrung der Säure stattfinden dürfen, wenn nicht die Hefe selbst geringe Mengen Säure erzeugen würde und die Reaktion der Maische nicht auch durch den Kohlensäuregehalt beeinflußt würde. Man darf daher bei einer nur geringen Säurezunahme annehmen, daß keine Infektion der Maische stattgefunden hat. Die äußerste zulässige Grenze der Säurezunahme ist 0,2°. Um eine Infektion der Hefenmaische zu verhüten, muß bei der Bereitung der Hefenmaische mit peinlichster Sorgfalt verfahren werden. Es muß stets eine gründliche Reinigung und Desinfektion der Gär- und Säuerungsgefäße erfolgen. Man erreicht dies durch Ausdämpfen der gereinigten Hefengefäße oder durch Behandeln mit Desinfektionsmitteln wie Ätzkalk, Schwefelsäure, Formalin, Montanin, Keramyl u. s. w.

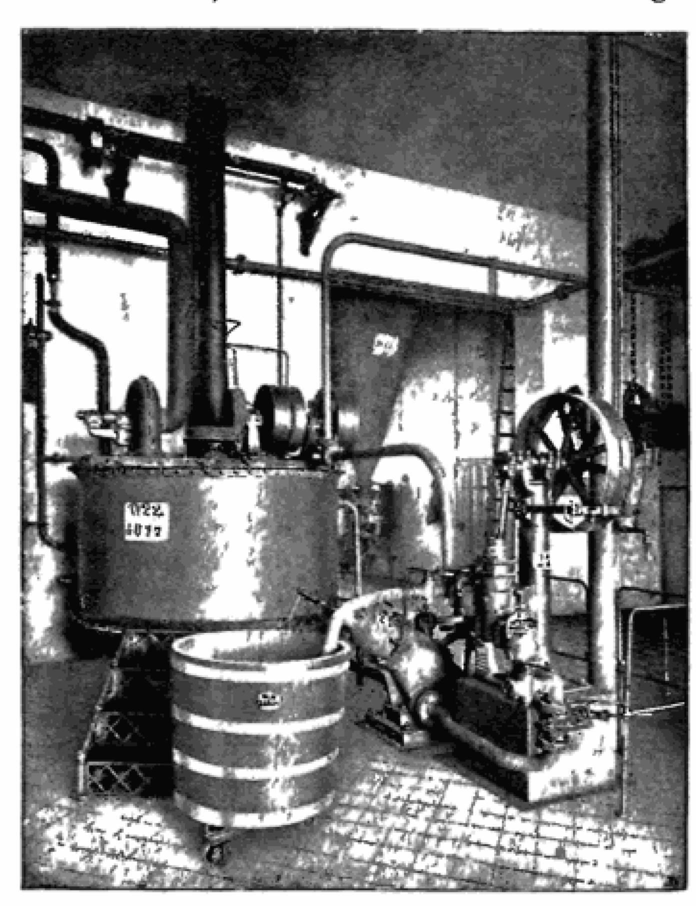


Abb 221.
Einrichtung zur Entnahme entschalter Maische fur Bereitung des Hefengutes und Beforderung der reifen Hefe

Eine wesentliche Erleichterung des Kunsthefeverfahrens bedeutet die in Abb. 221 dargestellte Kombination zwischen Vormaischbottich, Süßmaischleitung, Entschaler und Hefengefäß. Bei dieser Anordnung kann die Maische warm entschalt und in den Vormaischbottich wieder zurückgepumpt werden. An dem Druckrohr der Maischepumpe wird ein mit einem Hahn versehener Abzweig angebracht und von diesem aus das an den Vormaischbottich herangefahrene Hefengefäß befüllt bzw. entleert.

Verfahren der Hefenbereitung mittels technischer Säuren. Man kann bei diesem Verfahren die 24stündige Säuerung durch Milchsäurebakterien und Peptonisation der Maische ausschalten und direkt nach der Verzuckerung und Pasteurisation eine entsprechende Menge Säure zur Hefenmaische geben und dann abkühlen. Verwendung können hierzu sowohl organische als auch anorganische Säuren finden. Recht gute Resultate liefert die technische Milchsäure. Auch Versuche mit teilweisem Ersatz der technischen Milchsäure durch technische Buttersäure zeitigten gute Erfolge. Ameisensäure hat sich hierfür ebenfalls als günstig erwiesen, doch verwendet man sie meist als Zusatz bei der bakteriellen Säuerung und gewöhnt durch langsame Steigerung die Hefe allmählich an sie.

Von den Mineralsäuren finden speziell die Schwefelsäure und die Flußsäure in Brennereibetrieben ausgedehnte Verwendung. Es bedeutete einen außerordentlichen Fortschritt für die Gärungsgewerbe, als EFFRONT vor etwa 30 Jahren feststellte, daß die Hefe imstande ist, sich an Gifte wie die Flußsäure wesentlich leichter als die anderen Mikroorganismen zu gewöhnen, und hierdurch ihre Verwendung im Brennereibetrieb ermöglichte. Wesentlich größere Bedeutung aber hat für Deutschland das Schwefelsäureverfahren gewonnen. Die Anwendung der Schwefelsäure im Brennereibetriebe ist schon alt. Da die Säure jedoch häufig regellos zugesetzt wurde, so waren die Ergebnisse nicht selten sehr ungünstig, zumal, wie von M. HAYDUCK (*Ztschr. Spiritusind.* **1881**, 341) festgestellt wurde, verhältnismäßig geringe Mengen freier Schwefelsäure genügen, um die Hefe abzutöten. Die Empfindlichkeit der Hefe gegen freie Mineralsäure ist auch von ihrem physiologischen Zustand abhängig. Eine gut ernährte Hefe vermag größere Mengen freier Schwefelsäure zu ertragen als eine schlecht ernährte. Ein Zusatz von Schwefelsäure zur Maische bedingt nicht immer das Vorhandensein freier Schwefelsäure in ihr, da die Maische stets größere oder kleinere Mengen organischer Salze enthält, deren organische Säuren durch die Schwefelsäure in Freiheit gesetzt werden. Diese letzteren werden von der Hefe leicht vertragen, während sie für die Spaltpilze starke Gifte sind. Daher rührte es auch, daß beim empirischen Zusatze von Schwefelsäure häufig Erfolge mit Mißerfolgen wechselten. Selbst die ständige Zugabe der gleichen Menge Schwefelsäure konnte ganz verschiedene Resultate geben, da der Gehalt der Maischen an Salzen organischer Säuren von der Art der Rohmaterialien abhängig ist, daher außerordentlich schwankt und selbst bei gleichen Kartoffelsorten sehr differiert. Er ist natürlich auch wesentlich durch die Konzentration der Maische bedingt. Auf richtiger Erkenntnis dieser Tatsachen beruht das BÜCHELERsche Verfahren (*D. R. P.* 122 437). Es ist dadurch gekennzeichnet, daß zu den Maischen nur so viel Mineralsäure zugesetzt wird, wie nötig ist, um die in der Maische vorhandenen Salze organischer Säuren zu zersetzen, so daß die Maische selbst keine freie Mineralsäure enthält. Als Kriterium, ob freie Mineralsäure in der Maische ist, dient nach BÜCHELER Methylviolett, das mit Mineralsäuren nach Grün umschlägt.

Reinigung infizierter Hefen. Häufig, speziell bei Verarbeitung schlechter Rohmaterialien, kommt es vor, daß trotz gewissenhafter Beachtung aller Regeln für die natürliche Reinzucht die Hefe mit der Zeit eine Infektion durch Spaltpilze erleidet und dadurch in ihrer Leistungsfähigkeit beeinträchtigt wird. Das zweckmäßigste ist dann, sie durch neue Reinzuchthefe zu ersetzen. Wenn dies nicht möglich ist, muß die Hefe einer Reinigung oder Reinigungsgärung unterworfen werden. Hierzu verwendet man technische Säuren. Am besten eignen sich hierfür nach

HENNEBERG (Einfluß von 12 Säurearten, Alkohol, Formaldehyd und Natronlauge auf infizierte Brennereihefen und Preßhefen. *Ztschr. Spiritusind.* **1906**, 443) Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Milchsäure, Weinsäure und Citronensäure. Für die Praxis kommt wegen der verhältnismäßig günstigen Wirkung und ihres billigen Preises hauptsächlich Schwefelsäure in Betracht. HENNEBERG verwendete bei seinen Versuchen 0,5 – 1,3 %ige Schwefelsäure. Bei keinem der Versuche wurde die Kulturhefe vollkommen abgetötet, wogegen die die Hefe infizierenden Bakterien vollkommen vernichtet wurden. In der Praxis genügt es meist, wenn man in der zu reinigenden Hefemaische (Mutterhefe) einen Säuregrad von 2,0 durch Zusatz von Schwefelsäure herstellt und diese nach 1 – 2^h zur Hefenmaische gibt.

e) Gärung der Hauptmaischen.

Die Hefe wird zur Hauptmaische im Vormaischbottich bei einer Temperatur von 30° gegeben; dann wird die Maische möglichst rasch auf die Abstelltemperatur heruntergekühlt. Die Wahl der letzteren ist abhängig von der Außentemperatur, von der Temperatur des Gärraumes, der Konzentration der Maische, der Menge der Anstellhefe, der Größe der Bottiche und der Zeit, innerhalb deren die Maische vergoren werden soll. Früher pflegte man verhältnismäßig warme Abstelltemperaturen zu benutzen und die Maische, wenn sie sich auf 29 – 30° erwärmt hatte, teils durch stehende, teils durch bewegliche Kühlschlangen zu kühlen. Zur gleichmäßigen Durchmischung der Maische wurde am häufigsten die auf und nieder gehende Bewegung benutzt.

Die Gärung der Maische, bei der die Spaltung des Zuckers durch die Hefe in Alkohol und Kohlensäure bewirkt wird, zerfällt in drei merklich voneinander unterscheidbare Abschnitte, die Angärung, Hauptgärung und Nachgärung. Jede der einzelnen Perioden kann durch die Arbeitsweise verlängert oder verkürzt werden. Im allgemeinen gibt man der kühleren Abstelltemperatur den Vorzug. Hierdurch erhält man eine ziemlich langsame Angärung, mittlere Hauptgärung und kurze Nachgärung. Die zur Maische gegebene Hefemenge würde zur Spaltung des in dieser vorhandenen Zuckers ziemlich lange Zeit benötigen, wenn nicht während der Gärung – hauptsächlich während der Angärung – eine Hefevermehrung stattfinden würde. Die bei der Zuckerspaltung auftretende Erwärmung begünstigt wiederum die Gärtätigkeit und Vermehrungsenergie der Hefe, so daß diese durch Vermehrung ihrer Art und durch die Wärmeerhöhung sich in ihrer Leistung immer mehr steigert bis zu dem Moment, in welchem die höchste Leistung in der Zeiteinheit erreicht wird. Dann findet wieder ein Nachlassen der Gärung statt.

Die Hefevermehrung kommt verhältnismäßig rasch zum Stillstand, u. zw. umso früher, je höher die Abstelltemperatur war. In letzterem Falle wird die Alkoholmenge, bei der die Hefe das Wachstum einstellt, früher erreicht. Die Hefevermehrung, die während der Gärung in der Hauptmaische eintritt, ist recht beträchtlich. nach HAYDUCK (*Ztschr. Spiritusind.* **1880**, 175) vermehrt sie sich im Verhältnis 1:13, Dieses Verhältnis ist jedoch in hohem Maße von der Aussaatmenge abhängig.

Zur Zeit der Maischraumsteuer bereitete man die Maischen so konzentriert wie möglich, um eine recht große Alkoholmenge vom Bottichraum zu erhalten. Maischen mit einem Extraktgehalte von 24° Balling und darüber waren damals keine Seltenheiten. Diese Maischen waren, trotzdem sie meist entschalt wurden, sehr zähflüssig, so daß die bei der Spaltung des Zuckers entstehende Kohlensäure nur sehr schwer entweichen konnte. Hierdurch wurde ein Aufblähen der Maische bewirkt, so daß es nötig war, einen hohen Steigraum zu lassen, wenn nicht durch Überlaufen der Maische Verluste entstehen sollten. Es war aber dann nicht möglich, den Maischraum vollständig auszunutzen. Man versuchte daher, der Kohlensäure das Entweichen zu erleichtern, um die Bottiche mehr befüllen zu können. Um dies zu erreichen, wurden die mannigfaltigsten Arten von Maischbewegungsvorrichtungen verwendet. Meist war Bewegung und Kühlung vereinigt. Dies hatte eine wesentlich bessere Ausnutzung des Kühlwassers zur Folge. Die Bewegungseinrichtungen wurden teils durch das Kühlwasser selbst, teils durch Maschinenkraft in Gang gebracht. Durch die Bewegung wurden die Verdunstungsverluste, die ohnedies schon recht bedeutend sind, ganz wesentlich gesteigert; sie wurden aber durch den Vorteil der Maischraumsteuerersparnis meist nicht nur ausgeglichen, sondern es resultierte häufig noch ein Gewinn. Mit dem Aufhören der Maischraumsteuer wurde es zwecklos,

hochkonzentrierte Maischen herzustellen und die Maischen während der Gärung zu bewegen; denn den Verlusten stand kein Gewinn mehr gegenüber. So kam es, daß man jetzt die Maischen nicht mehr bewegt. Dagegen ist die Kühlung in vielen Fällen auch heute noch notwendig, doch nicht mehr so intensiv, so daß man mit festliegenden Kühlschlangen auskommen kann.

Kühlung ist nur während der Hauptgärung nötig, während dieser ist aber die Bewegung der Maische durch die Gärung selbst so intensiv, daß eine Bewegung des Kühlers nicht erforderlich ist, zumal infolge des hohen Steigraumes, den man jetzt anwenden kann, ein Überlaufen der Maische nicht befürchtet zu werden braucht. Bei Verarbeitung von Dünnmaischen kann man die Maische im Vormaischbottich so weit herunterkühlen, daß eine Kühlung während der Gärung überhaupt nicht notwendig ist. Die Temperatur von 28–29° soll jedenfalls nicht überschritten werden, da sonst die Hefe geschwächt und die Entwicklung der Hefeschädlinge begünstigt wird. Auch die Verdunstungsverluste werden durch Anwendung hoher Gärtemperaturen wesentlich erhöht. Die Gärung der Maischen dauerte früher 72–96^h^. Die 96stündige Gärung wurde bei sehr *konz.* Maischen angewendet. Über den Wert derselben gehen die Ansichten auseinander. Die Vergärung wurde allerdings dadurch meist gefördert, aber der Alkoholgehalt der Maische war am 4. Tage gewöhnlich infolge der Verdunstungsverluste geringer als am 3. Tage. Für die jetzt in den Brennereien zur Verarbeitung kommenden Dünnmaischen ist eine 3tägige Gärung absolut ausreichend; 4tägige Gärung würde einen Verlust bedeuten. Bei warmer Anstelltemperatur kann man sogar gut mit 2tägiger Gärung auskommen. Um die Verdunstungsverluste auf ein Minimum zu beschränken, bedeckt man jetzt die Gärbottiche mit Deckeln oder benutzt vollkommen geschlossene Gärbottiche. Auch verwendet man aus diesem Grunde für eine Maische 2 Bottiche und für 2 Maischen 3 Bottiche. Hierdurch erhält man zwar eine größere Oberfläche der Maische und dadurch eine Steigerung der Verdunstung, aber andererseits wird der Steigraum im Gärbottich wesentlich erhöht, wodurch die aus der warmen Maische aufsteigenden Alkoholdämpfe Gelegenheit zur Abkühlung finden und großenteils wieder in den Gärbottich zurückfallen. Ein Bedecken der Bottiche trägt weiter zur Verhütung der Verdunstung bei.

An Stelle von Holz- und Metalldeckeln verwendet man auch besondere Bottichabdeckungen. Abb. 222 zeigt eine solche von STRAUCH & SCHMIDT in Neiße.

Um den Bottich *1*, Abb. *A* und *B*, welcher die Gärflüssigkeit aufnimmt, ist oben ringsherum die Wasserrinne *2* angebracht. In diese taucht der Deckel *3* mit seinem nach unten gebogenen Rande ein. Durch Wasser, welches in die Rinne eingefüllt wird, ist der Luftzutritt in das Innere des Bottichs abgeschlossen. Auf dem Deckel *3* ist der Kranz *4* angeordnet, welcher dazu dient, Kühlwasser dort festzuhalten. Ferner ist die Kühlschlange *5* unter dem Deckel *3* angebracht. Sie ist so hoch gelagert, daß sie dicht unter dem Flüssigkeitsspiegel sitzt. Da gekühlte Flüssigkeit schwerer wird und infolgedessen nach unten sinkt, wird wärmeren Schichten Platz gemacht. Dadurch und durch die Gärung entsteht eine Bewegung in der Maische, welche die bisher üblichen mechanischen Bewegungsvorrichtungen überflüssig macht. Durch Rohr *6* tritt das Kühlwasser in die Schlange und ergießt sich durch Rohr *7* auf den Deckel *3*. Durch Rohr *8* fließt das Kühlwasser ab, sobald es eine gewisse Höhe im Kranz *4* erreicht hat. Deckel *3* bleibt daher stets mit Kühlwasser bedeckt, kann aber durch Hahn *9* entleert werden. Durch die Kühlung des Deckels *3* wird der in den Gärungsgasen enthaltene Alkohol zum größten Teil kondensiert und in die Maische zurückgeführt. Der in die Rinne eintauchende Rand ist mit Löchern versehen, durch welche die Gärungsgase, fein verteilt,

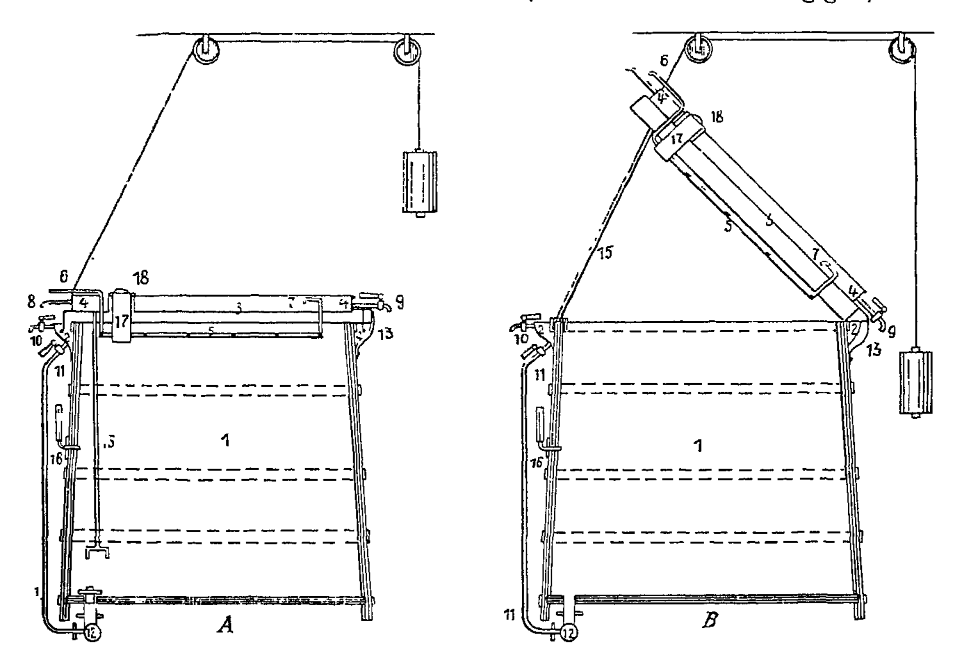


Abb. 222. Bottiche mit Abdeckungen von STRAUCH & SCHMIDT, Neiße.

in das Sperrwasser treten, um dort ausgewaschen zu werden. Der noch in den Gasen enthaltene Alkohol wird durch diese Auswaschung zurückgewonnen. Rinne *2* ist mit einem Überlauf *10* versehen, durch welchen das durch die austretenden Gase verdrängte Wasser abfließen kann. Sobald die Hauptgärung einige Stunden angedauert hat, wird dieser Überlauf durch den darin befindlichen Hahn geschlossen. Ferner sitzt an der Rinne das mit einem Hahne versehene Rohr *11*, durch welches nach beendeter Gärung das alkoholhaltige Wasser in die Maischleitung *12* abgeführt wird, um mit der Maische zusammen abdestilliert zu werden.

Bei kleinen Bottichen wird der Deckel *3* mit 2 Handgriffen versehen, um ihn vom Bottich *1* abheben zu können. Bei größeren Bottichen ist er durch 2 Scharniere *13* mit dem Bottich *1* und mittels eines Drahtseiles, welches über Klobenräder läuft, mit einem Gewicht verbunden. Durch diese Vorrichtung läßt sich der Deckel *3* samt der Kühlschlange leicht und ohne Kraftanwendung hochheben und in die aus Abb. *B* ersichtliche Stellung bringen. Bottich *1*, Deckel *3* und Kühlschlange *5* liegen nun frei und lassen sich bequem reinigen. Um bei dieser Arbeit den Deckel *3* in der gewünschten Lage sicher festzuhalten, ist die bewegliche Stütze *15* angeordnet. Bei geschlossener Abdeckung hängt diese Stütze im Innern des Bottichs. Zur Beobachtung der Temperatur der Gärflüssigkeit ist seitlich am Bottich das Thermometer *16* angebracht. Um bei geschlossenem Bottich jederzeit die Gärflüssigkeit kontrollieren zu können oder Maische oder Wasser nachzufüllen oder den Bottich durch Dampf zu sterilisieren, ist auf dem Deckel *3* der Stutzen *17* angebracht. Er reicht bis in die Gärflüssigkeit und ist durch eine Kappe *18* überdeckt. Durch das auf dem Deckel stehende Kühlwasser wird diese Kappe und der Stutzen *17* luftdicht abgeschlossen. Diese einfachen Gärbottichabdeckungen haben sich in kleinen und mittelgroßen Brennereien recht gut bewährt.

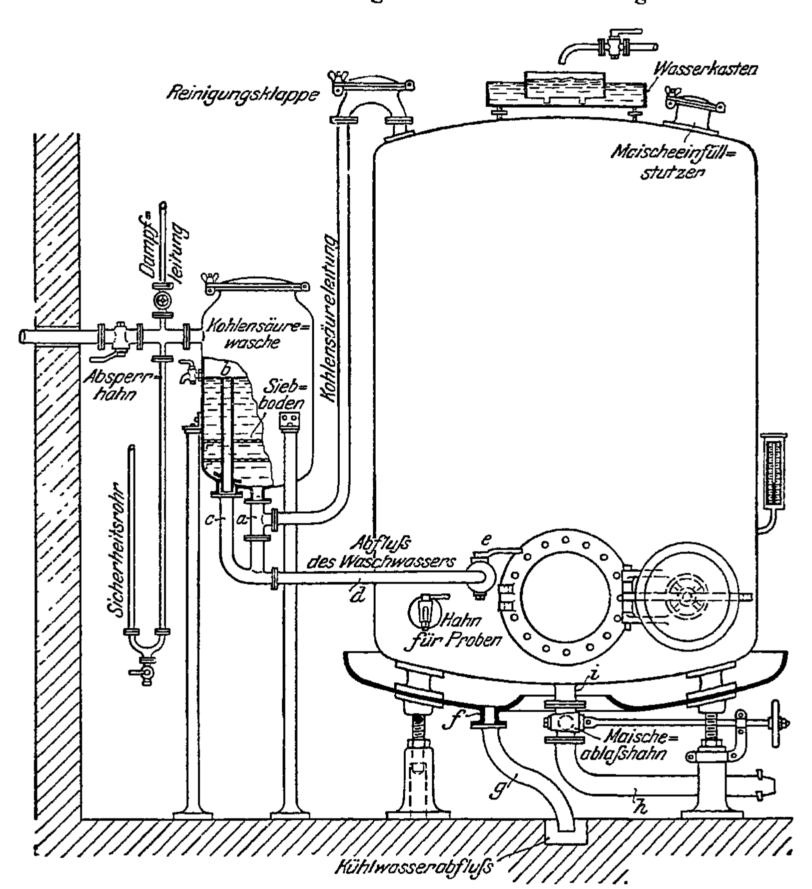


Abb. 223. Stehender Gärkessel mit Kohlensäurewäsche (nach FOTH).

Bei Neueinrichtung von Brennereien und auch in allen größeren Betrieben ist man im Laufe der letzten Jahre ganz allgemein dazu übergegangen, statt der großen Anzahl von kleinen Bottichen vier große Gärgefäße aufzustellen, von denen jedes einzelne so groß bemessen wird, daß es sämtliche Tagesmaischungen in sich vereinigen kann. Ein einzelner großer Bottich ist verhältnismäßig billiger als eine größere Anzahl kleinerer Bottiche für denselben Fassungsraum. Außerdem wird die Regelung der Gärtemperaturen sowie die ganze Betriebsführung wesentlich erleichtert.

Die hölzernen Bottiche sind zwecks Einschränkung der Verdunstungsverluste mit großen Metalldeckeln abgedeckt, die durch eine einfache Hebevorrichtung transportiert werden können. Eine Kühlung der Gärflüssigkeiten durch festliegende Schlangen kann ebenfalls vorgesehen werden. Bei 72stündiger Gärdauer sind immer 3 Bottiche befüllt, während der 4. für die neue Bemaischung bereit steht.

Das Verfahren der Gärung im geschlossenen, eisernen Bottich, dem Gärkessel, hat in den letzten Jahren eine immer zunehmende Verbreitung gefunden. Einmal wird hier jeder Alkoholverdunstungsverlust vermieden, auf der anderen Seite ist der geschlossene, eiserne Bottich ein nahezu steriles Gärgefäß, in dem die Gärung fast absolut rein verläuft, so daß bei richtiger Leitung des Gärprozesses zwischen süßer und saurer Maische überhaupt keine oder nur eine ganz geringe Säurezunahme stattfindet. Infolgedessen ist die Ausbeute vom eingemaischten Rohstoff bei der Gärung im geschlossenen Bottich erheblich höher als bei der Gärung im offenen oder lose abgedeckten Holzbottich.

Die Abb. 223 und 224 zeigen 2 Gärkessel mit danebenstehenden Kohlensäurewäschen im Schnitt, u. zw. einmal als liegenden Kessel und dann als aufrechtstehenden Zylinder. Die Form und die Anordnung der Kessel richtet sich nach den Größenverhältnissen der vorhandenen Gärräume. Während in niedrigen Gärräumen mit großer Grundfläche liegende Kessel aufgestellt werden müssen, wird für hohe Gärräume mit kleiner Grundfläche der aufrechtstehende Zylinder gewählt. Die letztere Form ist für Neuanlagen aus bestimmten gärungstechnischen Gründen die gegebene. Die Kessel, die

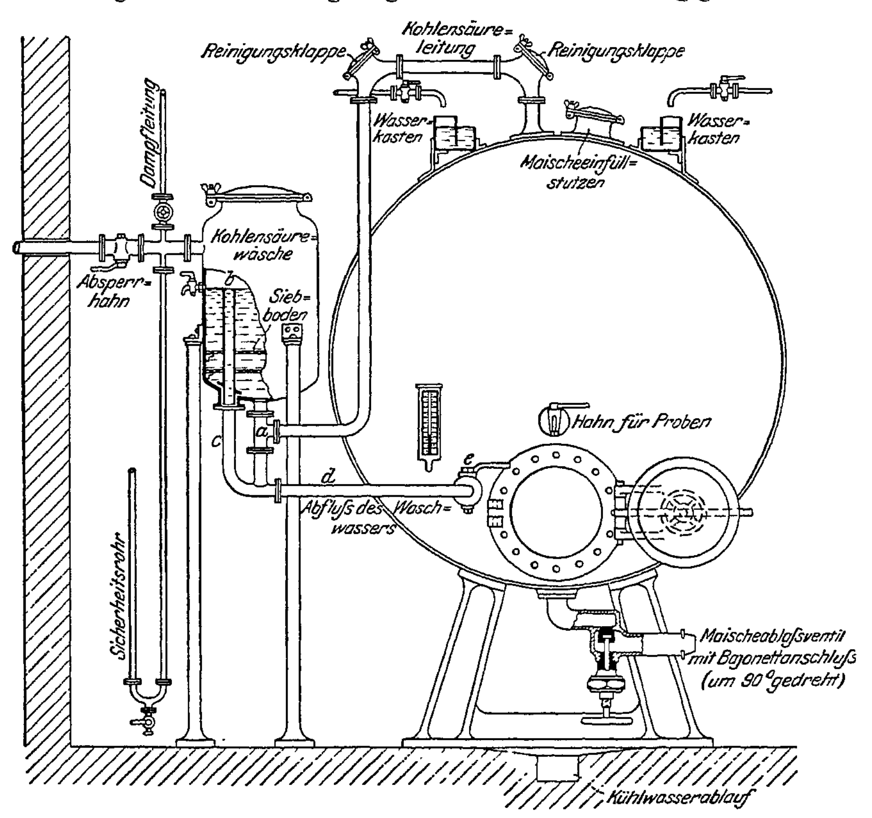


Abb. 224. Liegender Gärkessel mit Kohlensäurewäsche (nach FOTH).

Verbindungsrohre von den Kesseln zu den Kohlensäurewäschen und die Kohlensäurewäschen selbst müssen mit Vorrichtungen versehen sein, die jederzeit eine bequeme Zugänglichkeit und leichte Reinigungsmöglichkeit bieten. Auf eine besondere Innenkühlung wird, sofern der Inhalt der Kessel nicht eine bestimmte Höhe überschreitet, im allgemeinen verzichtet, da im Innern festliegende Kühlrohre die Reinigung sehr erschweren. Die Kühlung erfolgt in der Regel durch Außenberieselung. Am oberen Teil der Kessel angebrachte Wasserkasten mit Überlaufvorrichtungen ermöglichen eine gleichmäßige Verteilung des Kühlwassers über die ganze Wandung des Kessels. Die Kohlensäurewäsche muß so groß bemessen sein, daß eine einmalige Befüllung bei der Bemaischung für die Gesamtdauer der Gärung zum Zurückhalten des in den Kohlensäuregasen enthaltenen Alkohols ausreicht. Das

alkoholhaltige Waschwasser wird dann nach Beendigung der Gärung mit der reifen Maische zusammen abgebrannt. Die Kohlensäure entweicht durch ein durch die Außenwand hindurchgeführtes Rohr direkt ins Freie. Jeder Bottich ist durch ein besonderes Dampfrohr mit dem Betriebsdampfkessel verbunden, so daß der Bottich nach Entleerung und gründlicher, mechanischer Reinigung durch Ausdämpfen völlig steril gemacht werden kann.

Offene oder geschlossene Gärgefäße aus Zement oder Stein haben sich in deutschen Brennereien im allgemeinen nicht sehr bewährt, da die Gärführung in derartigen Gefäßen häufig recht erhebliche Schwierigkeiten verursacht. Infolge der kalten Steinwände ist besonders bei kleinen Gefäßen die Erwärmung der Maische während der Hauptgärung nur gering, während bei der Nachgärung eine zu starke Abkühlung stattfindet. Außerdem wird der Zementmantel von den Säuren der Maischen mehr oder weniger stark angegriffen, so daß eine gründliche Reinigung derart zerfressener Zementwände nicht mehr möglich ist.

3. *Kornbrennerei.*

Die Kornbrennerei ist nächst der Branntweingewinnung aus Wein wohl die älteste Art der Alkoholerzeugung. Ihre ersten Anfänge reichen bis in das 15. Jahrhundert zurück. Sie dient fast ausschließlich der Erzeugung von Branntwein, während die Kartoffelbrennerei, die speziell in Deutschland im letzten Jahrhundert die Kornbrennerei weit überflügelt hat, hauptsächlich der Spiritusfabrikation dient. Für Erzeugung des Spiritus für technische Zwecke kommt die Kornbrennerei nicht in Betracht, da die verwendeten Rohmaterialien hierfür zu teuer sind. Man benutzt als solche meist Roggen, Weizen, Gerste und Hafer, u. zw. teils in Form von Malz, teils als Rohkorn. Doch überwiegen Roggen und Gerste, während der Weizen gewöhnlich nur zur Herstellung bestimmter Spezialbranntweine dient. Zur Verzuckerung der Stärke dient größtenteils Malzdiastase, in einigen Fällen auch Pilzdiastase. Als Lieferanten der Malzdiastase benutzt man Darrmalz, in einzelnen Betrieben jedoch auch Grünmalz. Das Darrmalz dient hierbei nicht nur als Diastaselieferant, sondern soll auch den Branntweingeschmack günstig beeinflussen. Der Kornbranntwein wird größtenteils in den eigentlichen Getreidebrennereien hergestellt; früher wurde er auch teilweise in den nach dem Wiener Verfahren arbeitenden Hefenfabriken erzeugt (s. Preßhefe.) Für den Dickmaischbetrieb verwendet man am besten möglichst vollkörnige, stärkereiche Roggensorten. Sie müssen vor dem Gebrauch einer gründlichen Reinigung mittels Putzmaschinen unterzogen werden, da sie häufig sehr verunreinigt sind und der ihnen anhaftende Staub große Mengen Bakterien und Pilzsporen enthält. Die Zerkleinerung der Rohmaterialien wird mit Steinmühlen oder Walzenstühlen erreicht. Je feiner sie ausgeführt wird, desto leichter erfolgt die Aufschließung. Das in der Brennerei verwendete Darrmalz wird ebenso wie das Grünmalz aus kleinkörnigen Gersten hergestellt. Besonderer Wert muß hierbei auf die Anwendung niederer Darrtemperaturen zur Schonung der Diastase gelegt werden. Man verwendet zur Bereitung des Darrmalzes nicht Langmalz, sondern Kurzmalz, welches meist nicht in den Brennereien hergestellt, sondern aus Spezialfabriken für Brennereidarrmalz bezogen wird. Bei seinem Einkauf ist besonders darauf zu achten, daß das Malz einen hohen Extraktgehalt besitzt und nicht zu wasserreich ist. Der Extraktgehalt der Brennereimalze schwankt zwischen 60 und 75%, der Wassergehalt zwischen 4 und 10%. Ein gutes Darrmalz soll möglichst nicht über 6% Wasser und einen Extraktgehalt von 60–70% zeigen. Zur oberflächlichen Beurteilung der diastatischen Kraft kann die Länge des Blattkeimes dienen, welche möglichst die volle Kornlänge haben soll. Bei einem guten Brennmalze müssen mindestens 50% der Körner Blattkeime von voller Kornlänge und die restierenden 50% möglichst solche von $^2/_3$ Kornlänge besitzen. Für die Alkoholausbeute kann die Auflösung des Malzes Anhaltspunkte geben.

Die diastatische Kraft eines Brennereidarrmalzes soll, nach LINTNER bestimmt, möglichst 100 oder darüber betragen.

Zur Maischbereitung ist vor allem eine möglichst feine Zerkleinerung der Rohmaterialien erforderlich. Obwohl die Verkleisterungstemperatur der Roggen-, Weizen- und Gerstenstärke wesentlich höher liegt als die der Kartoffelstärke, so

werden diese Stärkearten, vor allem die Roggenstärke, doch auch bei niedrigerer Temperatur durch Diastase verzuckert; nur ist eine längere Einwirkung derselben notwendig, weshalb man die Maischen meist eine Stunde und darüber zur Verzuckerung stehen läßt.

a) Maischbereitung. Sie kann auf verschiedene Arten vorgenommen werden. Entweder verkleistert man die Stärke oder läßt die Diastase bei höherer Temperatur auf die unverkleisterte Stärke einwirken. Die Verkleisterung kann durch Erhitzen auf 75° oder durch Dampfdruck erreicht werden. Soll die Stärke nicht verkleistert werden, so teigt man zweckmäßig am Abend vorher den Roggen mit Wasser ein. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß dem Roggen stets Milchsäurebakterien und Buttersäurebakterien bzw. die Sporen der letzteren in größerer Menge anhaften. Ist das Wasser zu warm, so wird ihre Entwicklung begünstigt, und es tritt Milchsäure- oder Buttersäureinfektion ein, was für die Reinheit der späteren Gärung sehr gefährlich ist. Immer aber gibt man, um das Aufkommen der Hefeschädlinge zu erschweren, etwas Schwefelsäure hinzu. Die in der Kornbrennerei zur Maischbereitung meist verwendeten Vormaischbottiche sind fast ebenso eingerichtet wie die der Kartoffelbrennereien; eine Ausblaseglocke fehlt natürlich in den Betrieben, in welchen das Rohmaterial nicht mit Dampfdruck aufgeschlossen wird. Dagegen ist eine Dampfzuführung zum ev. Aufwärmen des Wassers oder der Maische vorhanden. Häufig ist auch die Kühlschlange mit Dampfanschluß versehen, so daß sie zum Abkühlen und zum Aufwärmen dienen kann. Zuweilen sind zum Einteigen besondere Gefäße vorhanden. Die einfachste Methode der Maischbereitung ist folgende: Man gibt zu der am Tage vorher mit Wasser eingeteigten Roggenmenge das Malzschrot und wärmt langsam auf die Verzuckerungstemperatur auf. Die Verzuckerungstemperatur wählt man in diesen Fällen zweckmäßig nicht zu niedrig. Sie richtet sich nach der Malzmenge, die verwendet werden soll. Ist letztere des Branntweingeschmackes wegen reichlich bemessen, so kann man auch die Verzuckerungstemperatur höher wählen. Dementsprechend schwankt sie zwischen 62,5 und 65,5°. Die Malzmenge differiert zwischen 8 und 30%. Man wärmt die Maische auf die Verzuckerungstemperatur und läßt sie hierbei 1—2^h zur Verzuckerung und Pasteurisation stehen. Soll nicht am Tage vorher eingeteigt werden, so wärmt man das Wasser im Vormaischbottich auf etwa 50° an, gibt Roggen- und Malzschrot gleichzeitig zu und wärmt dann langsam auf die Verzuckerungstemperatur auf. Häufig hält man auch $1/2$—1^h lang bei 40—50°, um die Peptonisierung der Eiweißstoffe zu fördern.

Will man mit geringen Malzmengen arbeiten, so ist es zweckmäßig, die Diastase des Roggens, der nach Windisch und Jetter größere Mengen davon enthält, auszunutzen. Man wärmt dann den Roggen mit einer geringen Menge Malz und Wasser auf etwa 68—70° auf und läßt zur Verflüssigung und Verzuckerung etwa 1^h bei dieser Temperatur stehen. Dann kühlt man auf 60° ab, gibt die Hauptmenge des Malzes zu, wärmt wieder langsam auf 62,5° auf und läßt die Maische nochmals 1^h stehen.

Häufig verkleistert man vor der Verzuckerung die Stärke. Man erwärmt dann den Roggen mit Wasser langsam auf 75—80°, gibt aber beim Aufwärmen etwas Malz hinzu, damit auch gleichzeitig Verflüssigung der Stärke erfolgt. Bei dieser Temperatur läßt man die Maische etwa $1/2$—1^h stehen, kühlt dann auf 60° ab, gibt die Hauptmenge des Malzes zu, wärmt wieder auf 62,5° auf und läßt sie $1/2$—1^h stehen. Dieses Verfahren verwendet man speziell, wenn die Maische zur Schaumgärung neigt. Durch die hohe Temperatur wird neben der Verkleisterung der Stärke gleichzeitig eine Koagulation der die Schaumgärung begünstigenden Eiweißstoffe bewirkt.

Soll die Stärke durch Hochdruck aufgeschlossen werden, so wird das Getreide meist im ganzen Korn verarbeitet. Man verwendet zum Dämpfen entweder Henze-dämpfer oder liegende Dämpfer mit Rührwerk. Für 100 *kg* Getreide benötigt man

160—200 *l* Wasser. Das Wasser wird mit etwas Schwefelsäure angesäuert. Entweder teigt man einen Tag vorher ein, oder dämpft am Abend vorher an, oder die ganze Dämpf- und Maischprozedur wird an einem Tage vorgenommen. Die erste Methode des Einteigens ist nicht sehr zweckmäßig, u. zw. aus oben angeführten Gründen wegen der Möglichkeit der Infektion, andererseits auch, weil sich das Getreide leicht festsetzt und dann am nächsten Tage schwer in Bewegung zu bringen ist, so daß der Dampf nicht gleichmäßigen Zutritt zum Getreide erhält. Will man einen Tag vorher andämpfen, so kocht man das Wasser und schüttet dann langsam den Roggen zu. Ist aller Roggen eingetragen, so läßt man den Luftstutzen des Dämpfers etwas offen und kocht auf 1 *Atm.* an. Dann werden alle Ventile geschlossen, und man läßt die Masse so bis zum nächsten Tage stehen. Die Temperatur darf während dieser Zeit nicht unter 63^0 sinken. Am nächsten Tage wärmt man bei offenem Abblaseventil oder Lufthahn in etwa 40′ auf $2^1/_2$ *Atm.* an und läßt bei dieser Temperatur 1^h stehen. Dann bläst man die Masse aus und arbeitet wie in der Kartoffelbrennerei weiter. Man kann auch das Andämpfen unterlassen und am Maischtage mit dem Dämpfen beginnen. In diesem Falle führt man das nötige Wasser in den Henze, gibt Dampf, so daß das Wasser ins Wallen kommt, und schüttet den Roggen langsam ein. Dann schließt man den Henze, öffnet das Abblase- oder Luftventil etwas und erhöht langsam auf 3 *Atm.* Druck. Hierauf läßt man 1^h stehen, dann bläst man die Masse aus und arbeitet wie in der Kartoffelbrennerei weiter. Man kann hier wie dort mit niedriger Verzuckerungstemperatur bzw. Abmaischtemperatur (60—62^0) arbeiten und läßt nur $^1/_2-^1/_4{}^h$ zur Verzuckerung stehen. Auch verwendet man beim Verarbeiten des Roggens nach dem Hochdruckverfahren meist Grünmalz.

Wird Weizen verarbeitet, so ist es zweckmäßig, das Schrot zur Verkleisterung auf 75^0 zu erhitzen, da die Weizenstärke bei 62—63^0 nur schwer verzuckert. Auch bei Verarbeitung von Gerste ist dies zu empfehlen, da Gerstenmaischen sehr zur Schaumbildung neigen, was durch hohe Verkleisterungstemperatur verhindert werden kann. Die Gerste läßt sich jedoch auch gut verarbeiten, wenn sie am Tage vorher eingeteigt wird. Es ist dann eine Verzuckerungstemperatur von 62,5^0 ausreichend.

b) Hefebereitung und Gärführung. In ganz kleinen Betrieben, deren es in Deutschland noch eine große Anzahl gibt, verwendet man zum Anstellen häufig flüssige Bierhefe oder Preßhefe. Es wird dies besonders in solchen Betrieben gehandhabt, die nur an einigen Tagen in der Woche arbeiten. In diesen Fällen ist eine Hefesatzführung nicht gut möglich, da sich die Mutterhefe nicht gut ohne Schaden mehrere Tage aufbewahren läßt. Man stellt am besten mit Reinhefe an, die man sich für mehrere Tage im voraus bezieht. Von dieser verwendet man für 1000 *l* Maische 1 *kg*. Man rührt sie mit etwas Wasser an und gibt dann ebensoviel süße Maische aus dem Vormaischbottich zu. Hierzu fügt man so viel Schwefelsäure, daß ein Säuregrad von 2^0 erreicht wird, und läßt die Hefe 1^h zur Angärung stehen. Der Säurezusatz hat den Zweck, als Reizmittel für die Hefe zu dienen. Andererseits soll dadurch auch eine ev. Infektion mit Hefeschädlingen, die bei längerer ungünstiger Aufbewahrung auch bei Reinhefe eintreten kann, beseitigt werden. Nach HENNEBERG wird die Hefe hierdurch nicht geschädigt, während die Hefeschädlinge abgetötet werden. Unbedingt notwendig ist diese Reinigung, wenn nicht Reinhefe, sondern gewöhnliche Preßhefe verwendet wird.

In größeren Betrieben, die täglich eine Maische bereiten oder höchstens einen Tag in der Woche aussetzen, ist unbedingt Hefesatzbereitung das Zweckmäßigste. Bis jetzt wird in den meisten Betrieben die Hefenmaische gesondert für sich bereitet, u. zw. meist aus gleichen Teilen Roggen und Darrmalz unter Zusatz des nötigen Wassers. Man erhitzt das Wasser auf etwa 70^0, gibt erst den Roggen, dann das Darrmalz hinzu und rührt gründlich durch, so daß keine Klumpen in der Maische entstehen. Dann wärmt man auf 63^0 auf, läßt 2^h zur Verzuckerung und Pasteurisation stehen, impft nach dem Abkühlen auf $57^1/_2{}^0$ mit Milchsäurebakterien und behandelt weiter wie bei der Kartoffelbrennerei. Ist die Hauptmaische konzentriert (über 20^0 Balling), so kann man diese zur Bereitung der Hefen-

maische anwenden. Enthält sie nur wenig unter 20° Balling Extrakt, so verwendet man ebenfalls einen Teil der Hauptmaische hierzu, sucht aber den Extrakt derselben durch Zusatz von Malz zu erhöhen und arbeitet sonst, wie oben geschildert, weiter. Besonders von Bedeutung ist es, daß die Säuerungstemperatur nicht unter 50° sinkt, da sonst leicht eine Buttersäuregärung eintritt, die die Ursache von großen Betriebsstörungen sein kann. Der Extraktgehalt der Hefenmaische soll möglichst 20—22° Balling, der Säuregrad 1,8—2,0° betragen. An Stelle der bakteriellen Säuerung können auch alle bei der Kartoffelbrennerei erwähnten Verfahren Anwendung finden. Beim Schwefelsäureverfahren soll der Säuregrad 1,5—1,6° betragen.

Die Gärführung wird ebenso gehandhabt wie in der Kartoffelbrennerei. Da die Roggenmaischen sehr zähe sind, benötigen sie einen sehr hohen Steigraum. Man darf sie nicht zu dünn herstellen, da sie sonst einen hefehaltigen Schaum bilden und dadurch leicht überlaufen.

Besonders ist bei Verarbeitung von Roggenmaischen zu beachten, daß die in der Hefenmaische vorhandene Säuremenge nicht ausreichend zum Schutze der Hefe in der Hauptmaische ist, da die Roggenmaischen meist neutral oder alkalisch reagieren, im Gegensatz zur Kartoffelmaische, die häufig einen ziemlich hohen Säuregrad besitzt. Man muß daher der Maische einen Zusatz technischer Säuren geben. Hierzu benutzt man gewöhnlich Schwefelsäure. Der Säuregrad der Maische soll etwa 0,3° betragen. Um den Säuregrad der Maische um 0,1° zu erhöhen, muß man zu 1000 *l* Maische etwa 135—140 *cm*³ einer Schwefelsäure von 66° *Bé* geben.

4. Maisbrennerei.

Mais wurde früher in fein geschrotenem Zustande verarbeitet. Man kochte unter Zusatz von etwas Malz $1^1/_2-3^h$ und verzuckerte dann bei einer Temperatur von 60—63°. Im übrigen wurde die Maische wie in der Kartoffelbrennerei behandelt. Dieses Verfahren lieferte jedoch sehr geringe Ausbeuten, da die Maisstärke nicht genügend aufgeschlossen wurde. Jetzt verwendet man allgemein zur Aufschließung des Maises Hochdruck.

Der Mais hat meist nur einen Wassergehalt von 12—24%; welcher für die Verkleisterung der Stärke absolut nicht ausreichen würde; man muß daher beim Dämpfen Wasser zufügen. Die Verarbeitung wird im ganzen Korn oder in geschrotenem Zustande vorgenommen. Im ersteren Falle ist die Anwendung eines höheren Druckes notwendig; in letzterem muß der Henze ein Rührwerk besitzen. Man verwendet meist liegende und in neuerer Zeit auch stehende Dämpfer. Es sind dies zylindrische, schmiedeeiserne, auf eisernen Sockeln ruhende Gefäße, die mit mehreren Dampfeinströmungen, Manometer, Mannloch, Sicherheitsventil, Ausblaserohr, Abblaseventil und Ausblaseventil versehen sind. Für die Verarbeitung des Maises im ganzen Korn kann man die in der Kartoffelbrennerei gebräuchlichen Henzedämpfer ohne Rührwerk verwenden. Früher war man der Ansicht, daß die Anordnung der Dampfeinströmungen bei letzteren für die Maisverarbeitung ungenügend sei.

Für die Maisverarbeitung besaßen die Henzedämpfer meist mehrere Dampfeinströmungen im Konus, u. zw. derartig angeordnet, daß die Masse hierdurch in wirbelnde Bewegung gebracht wurde (Biesdorfer Dampfeinströmung). In den Nachkriegsjahren und ganz besonders in den letzten Kampagnen ist sehr viel Mais in den einfachen Henzedämpfern mit bestem Erfolge verarbeitet worden, wodurch der Beweis erbracht ist, daß es auch sehr gut möglich ist, im Henze, der nur eine Dampfeinströmung besitzt, Mais zu verarbeiten. Dieser Dampfeinlaß muß sich aber an der untersten Stelle des Konus befinden, so daß sich hier keine Maismasse festsetzen kann. Auch ist es zweckmäßig, daß der Dampfeinströmungsstutzen etwas nach innen verlängert ist, damit der Henze beim Anwärmen keine zu starke Erschütterung erleidet. Der Rauminhalt des Henze muß für 100 *kg* Mais 400—450 *l* betragen. Das Dämpfen im ganzen Korn wird folgendermaßen vorgenommen: Man gibt zunächst das Wasser in den Henze, u. zw. pro 100 *kg* Material 180—200 *l* Wasser. Dann läßt man den Dampf einströmen. Wenn das Wasser ins Wallen kommt, schüttet man den Mais durch das Mannloch hinzu und schließt es. Es ist vor allem notwendig, daß der Mais in Bewegung bleibt und sich nicht zu Boden setzt. Dies wird erreicht, indem man das oben am Henze befindliche Luftventil etwas offen läßt, so daß während der ganzen Dämpfperiode etwas Dampf entweicht. Den Druck bringt man je nach der Maisart auf $3-3^1/_2$ *Atm.* und läßt so $1^1/_2-3^h$ kochen, bis der Mais vollkommen gar ist. Häufig gibt man in das Wasser im Henze etwas Schwefelsäure oder Salzsäure. Zur Beurteilung des Dämpfprozesses nimmt man eine Probe der Masse durch das Ausblaserohr oder den Fruchtwasser-, bzw. Probehahn heraus und wäscht sie in einem Durchschlag mit heißem Wasser aus. Ist der Mais

gar, so löst sich hierbei die Stärkemasse vollkommen von den Schalen, wodurch letztere durchsichtig erscheinen. Das Dämpfen in geschrotenem Zustande hat den Vorteil, daß man zur Aufschließung des Maises mit einem geringeren Druck (1½–2½ *Atm.*) auskommt; auch die Dämpfzeit kann wesentlich herabgemindert werden. Die Schlempe wird bei Verarbeitung des Maises mit geringerem Dampfdruck bekömmlicher. In diesem Falle schüttet man das Schrot unter Umrühren in das angewärmte Wasser. Zur Verringerung des Kraftverbrauchs des Rührwerks gibt man in den Dämpfer etwas Malz, um gleichzeitig mit der Verkleisterung der Stärke auch eine Verflüssigung zu erzielen. Für die Zerkleinerung der Masse leistet ein scharfkantiges Ausblaseventil gute Dienste. Verschiedentlich wird der Mais schon am Tage vorher eingequellt oder sogar angedämpft, was für den Arbeitstag selbst eine Zeitersparnis bedeutet. Häufig kann dies jedoch eine Infektion zur Folge haben, s. Kornbrennerei. Die verwendete Malzmenge ist sehr verschieden. Man nimmt Grünmalz, u. zw. auf Gerste berechnet 4–12% des Maischmateriales. Im allgemeinen kommt man mit etwa 10% gut aus. Größere Brennereien, speziell in Belgien, verwenden sogar nur 3%. Dies ist jedoch nur möglich bei vollkommen steriler Arbeitsweise und bei Anwendung niedriger Verzuckerungstemperaturen. In diesem Falle ist die Verwendung geschlossener Gärbottiche und die Sterilisation der Diastase mit unschädlichen Mitteln Bedingung. Nach SOMLO soll Formalin das Malz keimfrei machen, ohne seine diastatische Kraft zu schädigen; es soll sie vielmehr noch erhöhen. Vielfach, speziell in wärmeren Ländern, wird die Verzuckerung der Maisstärke mittels Pilzdiastase bewirkt, s. Amyloverfahren. Die Hefebereitung wird ebenso gehandhabt, wie in der Kartoffelbrennerei. Auch die Gärführung ist vollkommen die gleiche. Eine zu weit gehende Malzersparnis ist bei der Maisbrennerei nicht angebracht, da der Mais arm ist an leichtlöslichen Eiweißstoffen, die die Hefe zu ihrer Ernährung dringend benötigt (*Ztschr. Spiritusind.* **1927**, 29).

Aufschließung des Maises durch Kochen mit Säuren. Sie wird meist nur in Gegenden angewendet, in denen die klimatischen Verhältnisse der Malzbereitung unüberwindliche Schwierigkeiten in den Weg legen, und war namentlich in italienischen Maisbrennereien üblich.

Nach MAERCKER-DELRÜCK werden auf 100 *kg* Mais 400 *l* Wasser und 7–10 *kg* Schwefelsäure von 50° *Bé* verwendet und die Mischung mit einem Dampfdruck von 2–3 *Atm.* längere Zeit gedämpft. Nach dem Abkühlen der Maische versetzt man sie mit Kalkmilch und stumpft die Säure bis zu einem Säuregrad von 0,2–0,3° ab. Die nach diesem Verfahren erreichten Ausbeuten sind mäßig. Nach dem Verfahren BILLET werden 100 *kg* des geschrotenen Maises mit 4–4,5 *kg* Salzsäure und 150 *l* Wasser 25′ lang einem Drucke von 4 *Atm.* ausgesetzt. Alsdann wird die Masse mit Ätzkalk oder kohlensaurem Kalk bis auf 0,3° abgestumpft, worauf durch Filterpressen die Treber von der Würze getrennt werden. Der Rückstand wird nochmals mit Wasser ausgelaugt und ausgepreßt. Die Würze stellt man mit Hefe zur Gärung an und gewinnt nach beendeter Gärung nach dem Alkohol die Hefe. Diese Verfahren sind meist durch das Amyloverfahren verdrängt worden.

In Ungarn quellt man stellenweise den Mais in natriumbisulfithaltigem Wasser ein. Auf 100 *kg* Mais verwendet man 2 *kg* Bisulfit. Dann setzt man Schwefelsäure oder Salzsäure zu. Hierdurch soll die Aufschließung des Maises wesentlich gefördert werden. An Stelle des Bisulfites wird auch wässerige schweflige Säure verwendet.

5. *Verarbeitung sonstiger Rohstoffe.*

1. Trockenkartoffel. Bei Verarbeitung von Kartoffelschnitzeln oder -scheiben muß erst eine Zerkleinerung erfolgen. Im allgemeinen werden sie grob geschrotet und im Dämpfer mit Rührwerk wie Mais verarbeitet. Meist genügt jedoch ein viel niedrigerer Druck als bei der Verarbeitung von Mais, da die Stärke in den Trockenkartoffeln schon bei der Trocknung zum Teil einen Verkleisterungsprozeß durchgemacht hat. Bei Kartoffelflocken ist durch die Herstellungsweise bereits eine vollkommene Verkleisterung bewirkt worden. Es ist daher bei Verarbeitung dieser nur die Anwendung von Hochdruck notwendig, wenn Dickmaischen hergestellt werden sollen.

Zur Verarbeitung von Kartoffelflocken wärmt man das zum Einmaischen nötige Wasser auf 50° an, u. zw. für 100 *kg* Flocken 220–240 *l* Wasser. ⅓ des Malzes gibt man in das Wasser und gießt dann unter Umrühren langsam die Kartoffelflocken ein. Sind alle Flocken im Bottich, so erhöht man nach KRÜGER die Temperatur der Masse auf 68° und läßt hierbei ¼–½ h verkleistern und verflüssigen. Dann kühlt man auf 62½° ab und gibt den Rest des Malzes zu, wodurch sich die Temperatur weiter bis auf etwa 60° erniedrigt. Bei dieser Temperatur läßt man ungefähr ½ h zur Verzuckerung stehen. Hat man einen Henze mit Rührwerk zur Verfügung, so ist es zweckmäßiger, die Flocken mit Dampfdruck aufzuschließen. Ein Druck von 1½–2 *Atm.* ist vollkommen ausreichend. An Malzgetreide benötigt man ebensoviel wie bei der Maisverarbeitung. Auch hier verwendet man meist Grün-Langmalz.

2. Reis wird im allgemeinen, soweit er zur Spiritusfabrikation dient, wie Mais verarbeitet. Vielfach verarbeitet man ihn auch nach dem Amyloverfahren (s. d.).

3. Kastanien und Eicheln lassen sich wegen ihres hohen Gerbstoffgehaltes nicht ohne weiteres zur Spiritusgewinnung verwenden, da nicht nur die Gärung,

sondern auch die Verzuckerung durch die Gerbsäure beeinträchtigt wird. Die Gerbsäure kann durch Auslaugen mit Sodalösung beseitigt werden. Es existieren für die Verarbeitung von Kastanien und Eicheln verschiedene Verfahren von E. LAVES sowie von FLÜGGE. Über Einzelheiten s. MAERCKER-DELBRÜCK.

4. Pülpe. Kartoffelpülpe enthält die bei der Stärkefabrikation nicht auswaschbare Stärke. Der Gehalt an letzterer ist von der Einrichtung der Stärkefabrik abhängig. Sie kann entweder als Naßpülpe oder Trockenpülpe verarbeitet werden. Eine Pülpe aus einer gut arbeitenden Stärkefabrik läßt bei Verarbeitung in der Brennerei nur mäßige Rentabilität erwarten. Sie enthält wenig Stärke, viel Rohfaser und nur eine sehr geringe Menge Eiweißstoffe. Trotzdem wird sie zuweilen als Zumaischstoff zu Kartoffeln oder Mais verwendet. Die Trockenpülpe wird mit Wasser am Abend vorher 1^h lang im Henze bei offenem Mannloch gekocht, dann das Mannloch geschlossen und der Druck auf $4-4^1/_2$ *Atm.* gebracht. Am nächsten Morgen wird nochmals durch Dampfzufuhr der Druck auf 4 *Atm.* erhöht und dann ausgeblasen. Eine völlige Aufschließung der Pülpestärke läßt sich auch bei diesem Verfahren nicht immer erreichen. Gemaischt wird wie bei der Kartoffelbrennerei; doch ist zur Verzuckerung eine recht beträchtliche Menge Malz nötig. Gärung und Hefeführung geht wie in der Kartoffelbrennerei vor sich. Sämtliche Verfahren der Pülpeverarbeitung sind sehr umständlich und wenig rentabel. Die abfallenden Schlempemengen sind sehr groß, der Nährwert der Pülpeschlempe ist indessen sehr gering.

Das Amyloverfahren.

In der Amylobrennerei werden vollkommen sterile Maischen verarbeitet, in denen die nachverzuckernde Wirkung der Malzdiastase durch die diastatischen Enzyme eines Schimmelpilzes ersetzt wird. Die letztere Methode wird mit dem Namen Amyloverfahren bezeichnet. Benutzt werden hierzu verschiedene Schimmelpilzarten, von denen früher der Mucor Amylomyces der gebräuchlichste war. Dieser hat nicht nur die Fähigkeit, Stärke zu verzuckern, sondern auch Zucker zu vergären. Die Gärwirkung ist jedoch sehr langsam, so daß man sie meist durch Zusatz von Hefen unterstützt. Man benutzt hierzu gewöhnlich Hefen, die höhere Gärtemperaturen vertragen können. Das Amyloverfahren findet meistens in Maisbrennereien Anwendung. Da der Mucor Amylomyces sehr empfindlich gegen Infektion ist, verwendet man in der Amylobrennerei sterile Maischen. Bei Anwendung der Malzdiastase zur Verzuckerung der Stärke ist die Verwendung steriler Maischen nicht möglich, da durch die Sterilisation der Maische die verzuckernde Kraft der Diastase bzw. diese selbst zerstört würde. Bei Verwendung von Mucor Amylomyces ist die Sterilisation leicht durchführbar, da erst nach der Sterilisation der Maische der Pilz in Reinkultur eingeimpft wird. Das Amyloverfahren hat vor allem den Vorteil, daß es speziell in klimatisch wärmeren Gegenden, in denen die Malzbereitung auf Schwierigkeiten stößt, leicht durchführbar ist, und daß infolge der sterilen Arbeitsweise nur geringe Verluste durch Nebengärungen entstehen. Auch die Verwendung geschlossener Gärbottiche trägt viel dazu bei, daß die praktisch erreichbare Ausbeute der theoretischen sehr nahe kommt. Ein Nachteil ist, daß die Maischen verhältnismäßig dünn hergestellt werden müssen, weshalb das Verfahren für landwirtschaftliche Betriebe, in denen eine dicke Schlempe bevorzugt wird, nicht in Frage kommt. Es hat sich daher auch in Deutschland sehr wenig eingeführt. Trotzdem man eigentlich ohne Malz auskommen kann, verwendet man beim Amyloverfahren doch noch 1—2% Malz zur Verflüssigung der Stärke, um dem Pilz eine bessere Angriffsmöglichkeit zu geben.

Man verwendet beim Amyloverfahren geschlossene eiserne Gärbottiche (Abb. 225). Diese besitzen ein Mannloch und eine besondere Einfüllöffnung *D* für die Maische. Am Boden befindet sich ein Ablaufrohr für die Maische, an der Seite sind ein oder mehrere Schaugläser angebracht. Der Stutzen *E* dient zur Einführung der Pilz- und Hefenkulturen. Das Abzugsrohr *L* ist für die entweichende Kohlensäure bestimmt und kann auch als Abzug für die Dämpfe beim Sterilisieren der Bottiche

benutzt werden. Dieses Rohr mündet in die Vorlage *M*, die mit Wasser befüllt wird und zum Waschen der Kohlensäure dient. In größeren Brennereien wird die hieraus entweichende Kohlensäure aufgefangen und nach genügender Reinigung komprimiert. Im Innern des Bottichs ist das Rührwerk *A* angebracht. Zur Sterilisation des Bottichs und der Maische ist eine Dampfzuführung und zur Lüftung der Maische eine Luftzuführung vorgesehen. Die Kühlung der Maische erfolgt durch Außenberieselung.

Der grob gebrochene Mais wird $1^1/_2{}^h$ in salzsäurehaltigem Wasser eingeteigt und dann im Henze gedämpft. Man steigert den Druck in 1^h auf 4 *Atm.* und bläst, nachdem die Masse unter diesem Drucke 25′ gestanden hat, aus. Auf 100 *kg* Mais verwendet man 200 *l* Wasser und 300—360 cm^3 Salzsäure von 18° *Bé.* Die Maische wird durch den Henze direkt in den Gärbottich ausgeblasen. Für einen Gärbottich benutzt man gewöhnlich mehrere Dämpferfüllungen. Ist der Bottich vollkommen befüllt, so gibt man Wasser in die Kohlensäurewäsche und kühlt unter Lüften die Maische auf 39° ab. Bei dieser Temperatur wird der auf Reis gezüchtete Schimmelpilz, der einige Zeit vorher, um eine bessere Überführung zu ermöglichen und eine Auskeimung der Sporen zu bewirken, mit steriler Würze versetzt worden war, in die Maische gebracht. Nach 25—30^h hat sich der Schimmelpilz in der Maische so vermehrt, daß dann die Verzuckerung sehr rasch vorwärts schreitet. Nun kann das Impfen der Hefe vorgenommen werden. Man wählt hierzu eine Hefe, deren Optimaltemperatur derjenigen des Pilzes möglichst nahe liegt. Von der Hefe wird ebenfalls eine geringe Menge Reinkultur eingeimpft. Während der nun eintretenden Gärung wird gekühlt, damit die Temperatur nicht über 38° steigt. Sobald eine stärkere Kohlensäureentwicklung stattfindet, kann die Lüftung der Maische abgestellt werden. Die ganze Prozedur dauert gewöhnlich 4 Tage.

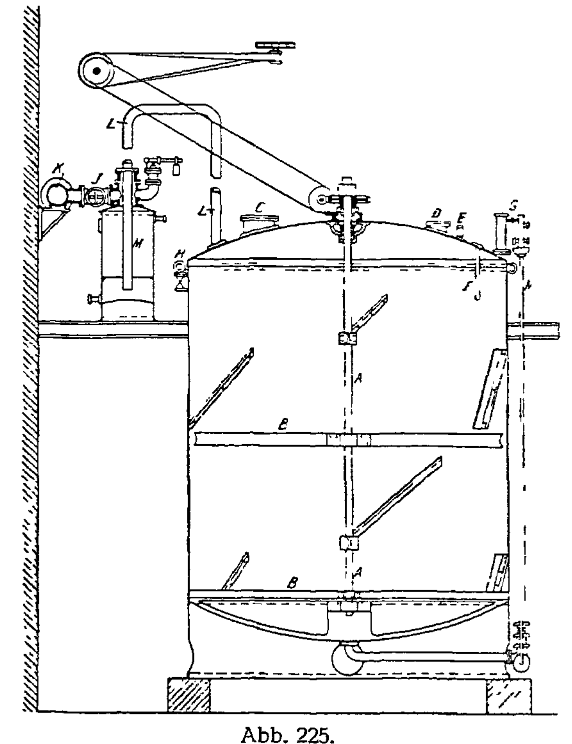


Abb. 225.
Amylogärbottich nach MAERCKER-DELBRÜCK.

Getreide (vorwiegend Roggen) wird bei dem Amyloverfahren in der Regel in gebrochenem Zustande verarbeitet. Man teigt das Getreide mit 2—3% Malzschrot im Vormaischbottich ein und bringt die Maische durch Einleiten von Dampf in etwa 30′ auf 72,5°. Bei dieser Temperatur bleibt sie 20′ zur Verflüssigung stehen und wird dann, mit etwas Schwefelsäure versetzt, in den Dämpfer hinabgelassen. Hier wird sie schnell (in etwa 10′) auf 1 *Atm.* Druck erhitzt, bleibt 5′ unter diesem Drucke stehen und wird dann in einen zweiten größeren Henze ausgeblasen. Das Mannloch des zweiten Henze ist geschlossen; dagegen ist auf seinem oberen Boden ein mit einem Ventil versehenes Dampfabzugsrohr angebracht, aus dem man beim Überblasen der Maische etwas Dampf ausströmen läßt, den man in die inzwischen im Vormaischbottiche bereitete folgende Maische leitet. Durch die beim Ausblasen entstehende Druckentlastung findet eine vollkommene Zerkleinerung der Dämpfmasse statt, so daß beim nochmaligen Erhitzen auf 1 *Atm.* innerhalb 5—20′ eine vollständige Aufschließung der Stärke bewirkt wird. Vom zweiten Henze aus gelangt die Maische in den gut sterilisierten Gärbottich. Dieser ist ähnlich eingerichtet wie der bereits beschriebene. Nach dem Befüllen wird der Impfstutzen geschlossen und Luft eingeblasen, damit bei der Abkühlung im Gärbottich kein Vakuum ent-

stehen kann. Die Maische wird auf 40° abgekühlt und mit dem Schimmelpilz Mucor Delemar in der bei der Maisverarbeitung angegebenen Weise geimpft. Während der Verzuckerung lüftet man die Maische. Nach 15^h wird die Hefereinkultur zugesetzt und die Gärung bei 35° eingeleitet; nach 3—4 Tagen ist sie beendet.

Eine größere Verbreitung hat das Amyloverfahren vorwiegend in Frankreich und Belgien und außerdem in einigen Überseeländern gefunden, in denen es hauptsächlich bei der Verarbeitung von Mais und Reis angewendet wird.

Aus dem Amyloverfahren haben sich in neuester Zeit verschiedene Methoden besonderer Gärverfahren entwickelt, die als bakterienfreie Gärverfahren in mehreren größeren, gewerblichen Brennereien Deutschlands, besonders bei der Verarbeitung von Mais, mit gutem Erfolge angewendet sein sollen. Das Wesentliche dieser Verfahren beruht darin, daß Verzuckerung und Gärung in dem gleichen, während der ganzen Dauer der einzelnen Prozesse ständig steril gehaltenen Gefäß verläuft. Eine wesentliche Malzersparnis wird dadurch erreicht, daß man aus dem Malz erst mit Wasser den verzuckernden Stoff herauszieht, diesen wässerigen Diastaseauszug bei möglichst niedriger Verzuckerungstemperatur (50—56°) der Maische zusetzt und mindestens $3-4^h$ bei dieser Temperatur verzuckern läßt. Die festen Bestandteile des Malzes werden der Maische schon bei einer Temperatur von 80° zugesetzt, bei der die Malzstärke restlos verkleistert wird. Während der langen Verzuckerungsdauer soll eine nahezu restlose Umwandlung der Dextrine in gärfähigen Zucker erreicht werden, so daß eine Nachverzuckerung während des Gärprozesses fortfällt. Die Gärung wird mit frischer Preßhefe, die vor ihrer Verwendung mit Schwefelsäure einer sog. Reinigungsgärung unterworfen ist, eingeleitet, so daß die Kunsthefenbereitung fortfällt. Die Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens ist für kleine und mittelgroße Brennereien vorläufig noch zweifelhaft, da die erheblichen Betriebsunkosten den ev. Mehrertrag an Alkohol weit übersteigen.

Die Versuche, sowohl das Amyloverfahren als auch das bakterienfreie Gärverfahren in Kartoffelbrennereien einzuführen, sind bisher ergebnislos verlaufen. Einige gewerbliche Getreidebrennereien arbeiten mit dem bakterienfreien Gärverfahren. Nach Angaben aus der Praxis soll bei beiden Verfahren eine Ausbeute von 66 *l* Weingeist von 100 *kg* eingemaischter Stärke erreicht werden. Diese Ausbeute kann in modernen Brennereien schon bei dem bisher allgemein üblichen Verfahren erreicht werden, sofern die Gärung bei moderner Betriebsführung in einem sterilen Gärgefäß, dem „Gärkessel", der jede Verdunstung ausschließt, verläuft.

II. Verarbeitung zuckerhaltiger Rohstoffe.

Bekanntlich werden Trauben- und Fruchtzucker (Monosen $C_6H_{12}O_6$) durch die Zymase direkt in Alkohol und Kohlendioxyd gespalten — Rohrzucker aber, der zu der Gruppe der Biosen ($C_{12}H_{22}O_{11}$) gehört, kann erst nach vorheriger Hydratisierung (Invertierung), wobei er in je 1 *Mol.* Glucose und Fructose zerfällt ($C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2\,C_6H_{12}O_6$), in Alkohol und Kohlensäure gespalten werden. Ähnlich verhält sich der Malzzucker, welcher bei der Hydratisierung 2 *Mol.* Glucose liefert. Da nun in der lebenden Hefe außer der Zymase auch solche Enzyme enthalten sind, welche (wie die Diastase, Invertase) diese Hydratisierung der in Betracht kommenden Biosen bewirken, so genügt es zur Erzeugung des Alkohols, wenn die zuckerhaltigen Rohstoffe unter Zusatz von Hefe direkt der Gärung unterworfen werden. Zur Verarbeitung kommen die Zuckerrüben, die Zuckerrübenmelasse und die Zuckerrohrmelasse, ferner zuckerhaltige Früchte und Wurzeln.

1. Rübenbrennerei.

Über die Möglichkeit, aus den Runkelrübenrückständen Alkohol zu gewinnen, berichtete bereits NEUBECK im Jahre 1806. Heute wird die Verarbeitung von Zuckerrüben auf Spiritus hauptsächlich in Frankreich und in Ungarn betrieben. In Deutsch-

land wurden Rüben nur während des Krieges und in einigen Nachkriegskampagnen auf Spiritus verarbeitet. Das Brennen von Rüben ist unter normalen Verhältnissen in landwirtschaftlichen Brennereien ganz allgemein verboten. Die Rüben werden nach BRIEM (Rübenbrennerei, Wien 1888) meist nicht als solche, sondern erst auf einen zuckerhaltigen Saft verarbeitet, den man der Gärung unterwirft. Diesen kann man durch Auspressen, Macerieren oder Diffundieren gewinnen. Soll der Saft durch Auspressen gewonnen werden, so muß man die Rüben zerkleinern, was durch Reibselmaschinen, ähnlich wie bei der Kartoffelstärkefabrikation, erreicht wird. Dann wird die Masse durch Walzenpressen, von denen die DUJARDINsche die bekannteste ist, vom Safte befreit.

Abb. 226 stellt die DUJARDINsche Walzenpresse dar. Der Brei tritt durch das mit einem Schieber versehene Rohr *B* ein. Die Presse besteht aus zwei in entgegengesetzter Richtung rotierenden Walzen *N* und *N'*, welche mit einem Mantel von gelochten Blechen versehen sind. Durch die äußeren Wandungen *E* und *E'* und durch die Teile *H*, *I* und *T* wird eine Zweiteilung des Troges bewirkt und so der Brei auf 2 Wegen der eigentlichen Presse zugeführt. Das Ablaufen des Saftes findet durch die Löcher des Mantels statt. Der Preßrückstand tritt bei *P* aus der Presse aus. Die Regulierung der Presse wird durch die Stellschrauben *R* und *R'* bewirkt. Die DUJARDINsche Presse soll einen konzentrierteren Saft als das Diffusionsverfahren liefern. Als Flüssigkeit zum Anmachen der Reibsel wird Schlempe oder der zweite Saft der Presse verwendet.

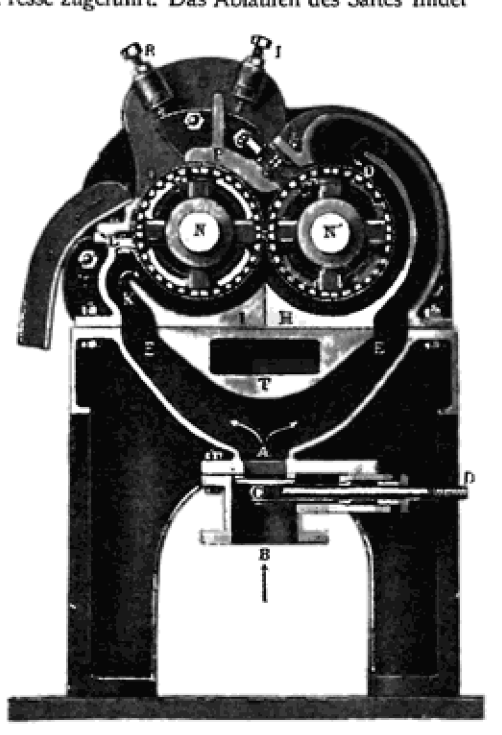


Abb. 226. DUJARDINS Walzenpresse.

Der Saft wird durch Maceration oder Diffusion in ähnlicher Weise gewonnen wie bei der Zuckerfabrikation. Die gut gereinigten Rüben werden geschnitzelt und in sog. Diffusionsbatterien ausgelaugt. Das Auslaugen findet entweder mit Schlempe oder mit Wasser statt. Die Diffusionsbatterien bestehen meist aus 5 Diffuseuren. In den Diffuseuren werden die Schnitzel durch 2 Siebe zusammengehalten. Die Gefäße sind untereinander durch Übersteigrohre verbunden; von dem letzten Gefäß führt ein Übersteigrohr zu dem ersten zurück. Jedes Gefäß besitzt eine Schlempe- und Wasserzuleitung und einen Abfluß nach dem Saftsammelgefäß. Die Diffusion wird so gehandhabt, daß man mit den zuckerärmsten Schnitzeln die zuckerärmsten Säfte zuerst in Berührung bringt und diese dann zum Auslaugen immer zuckerreicheren Materials verwendet, bis sie zum Schlusse mit frischen Schnitzeln in Berührung kommen. Hierdurch erhält man Säfte, deren Zuckergehalt nahezu denjenigen der dazu verwendeten Rüben erreicht.

Zur Vergärung müssen die Säfte, die sehr leicht in Selbstgärung geraten, zum Schutze der Hefe gegen schädliche Mikroorganismen mit Säure versetzt werden, besonders, wenn bei der Diffusion der Schnitzel eine zu niedrige Temperatur angewendet wurde. Nach BRIEM erzeugt man durch Zusatz von Schwefelsäure einen Säuregrad von 0,16—0,18°. Auch durch Aufkochen der Säfte kann man die Wirkung der der Hefe schädlichen Bakterien ausschalten. Die Säfte besitzen eine Konzentration von etwa 8—12° Balling und können nach der Ansäuerung direkt vergoren werden. Man verwendet hierbei die sog. kontinuierliche Gärung. In diesem Falle wird die Maische das erstemal mit Brennereihefe oder Bierhefe angestellt und die nächste Maische dann immer mit einem Teil der vorhergehenden verschnitten. Hierdurch wird die Gärung rasch eingeleitet und, da

nur sehr schwache Zuckerlösungen verarbeitet werden, rasch beendet. Da zum Auslaugen oder Auspressen des Saftes Schlempe verwendet wird, gelangen die Eiweißstoffe der Hefe wieder als Nährstoffe für die neue Hefe zur Verwendung. In Rübenbrennereien treten besonders leicht Infektionen durch Hefeschädlinge auf; daher ist große Reinlichkeit in der Betriebsführung sehr am Platze.

Nach KOLOCZEK (*Ztschr. Spiritusind.* **1911**, 239) wurden in Österreich-Ungarn auch größere Mengen Zuckerrüben in Kartoffel- und Getreidebrennereien verarbeitet. Die Rüben und Rübenköpfe können in Mieten bis zum März ohne wesentlichen Zuckerverlust aufbewahrt werden. Der letztere beträgt nach KOLOCZEK 2 bis 3%. Zur Verarbeitung werden Rüben und Köpfe gewaschen, mittels Elevators in den Henze befördert und, um den Verlust an zuckerhaltigem Fruchtwasser zu vermeiden, nur von unten gedämpft. Der Druck wird auf $1^1/_4 - 1^1/_2$ *Atm.* erhöht, während man den aus den Rüben abgeschiedenen Zuckersaft von Zeit zu Zeit in den Vormaischbottich abläßt. Beim gleichzeitigen Verarbeiten von Kartoffeln wird der Henze erst mit den Kartoffeln befüllt, dann werden auf diese die Rüben geschichtet. Es werden dann erst die Kartoffeln ausgeblasen und mittels Malzes verzuckert, während die Rüben noch etwa $^1/_2{}^h$ im Dämpfer bleiben und dann zur Kartoffelmaische zugeblasen werden. Man kann aber auch beide Maischen für sich bereiten, die Kartoffelmaische einen Tag gären lassen, worauf die Rübenmaische zugefügt wird. Die Maischen kann man nach KOLOCZEK mit Bierhefe anstellen, doch ist es zweckmäßiger, mit Brennereihefe oder Weinhefe, u. zw. mit Kunsthefe, zu arbeiten. Man stellt sie her, indem man der Rübenmaische pro 1 *hl* zu erzeugenden Alkohols 150 *l* entnimmt, auf $0{,}8^0$ Säure ansäuert und 300—400 *g* Hefeextrakt zugibt. Als Anstellhefe verwendet man Weinhefe. Die Hefenmaische soll, wie bei der Kartoffelbrennerei, möglichst konzentriert sein und bis zu ihrer Verwendung nicht unter $4-5^0$ Balling vergären. Die Hefenmaische wird der Hauptmaische, die gewissermaßen als Vorgärung dient, zugegeben und diese nach 24^h mit frischer Maische versetzt. Die Vergärung der Maischen einschließlich Vorgärung dauert $44-48^h$. Die Maischen vergären bis auf $0{,}6-1{,}0^0$ Balling. Da die Rübenmaischen sehr dick sind, ist es zweckmäßig, sie zu entschalen. Man benutzt hierzu die Schneckenpresse.

Dieses Verfahren der Rübenverarbeitung unter Hochdruck wird auch in deutschen Brennereien, sofern vorübergehend im sog. „Zwischenantrieb" das Rübenbrennen freigegeben ist, angewendet. Das lästige Ansteigen und Schäumen der Rübenmaischen, das hervorgerufen wird durch die in den Rüben enthaltenen Pektinstoffe, wird durch Mitverarbeiten von 1 *kg* Malz auf 100 *kg* Rüben verhindert. Hierdurch wird die pampige Rübenmaische wesentlich dünnflüssiger.

2. *Verarbeitung von Rübenmelasse.*

In der Melassebrennerei werden hauptsächlich 2 Sorten von Melassen verarbeitet: Rohzuckermelasse und Raffineriemelasse (Zusammensetzung s. Rohstoffe, S. 662). Die Melassen sind sehr *konz.* Zuckerlösungen, die nicht ohne weiteres vergoren werden können. Zunächst muß eine Verdünnung mit Wasser erfolgen. Da beim Eindicken der Säfte bei der Zuckerfabrikation die Säuren mit Kalk abgestumpft werden, um Invertzuckerbildung zu verhüten, besitzen die Melassen meist eine alkalische Reaktion, welche bei der Gärung ein Aufkommen der Hefeschädlinge begünstigen würde. Die Melassen müssen daher angesäuert und zwecks Abtötung ev. vorhandener Bakterien gekocht werden. Die Arbeitsweise in den Melassebrennereien läßt sich daher in folgende 4 Hauptabschnitte einteilen: 1. Ansäuern und Kochen der Melasse. 2. Verdünnen der Melasse. 3. Anstellung der Maische mit Hefe. 4. Vergärung der Maische.

Die Melasse enthält meist etwa 50% Zucker und große Mengen Salze. Die Stärke der Verdünnung der Melasse ist abhängig von der Art der Vergärung. Bei Verwendung von Bierhefe kann man nur Maischen von geringerer Konzentration

vergären, da Bierhefen nur geringe Mengen Alkohol zu erzeugen und zu ertragen vermögen. Bei Verwendung von Brennereihefe oder Weinhefe, welche größere Mengen Alkohol erzeugen können, bereitet man die Maischen konzentriert; dies ist umso vorteilhafter, da die Schlempe zur Weiterverarbeitung meist wieder eingedampft werden muß. Die Melasse kann wegen ihrer Zähflüssigkeit im kalten Zustande nur sehr schwer verdünnt werden. Man verdünnt daher entweder die Melasse nach dem Ankochen oder benutzt für kalte Melasse warmes Wasser. Zum Kochen der Melasse verwendet man gewöhnlich das KÖRTINGsche Dampfstrahlgebläse oder vollführt die Verdünnung in Bottichen, die am Boden mit einer Dampfschlange versehen sind. Die Melasse verdünnt man auf etwa 20–35° Balling. Man verwendet in der Melassebrennerei meist Teilbemaischung, u. zw. stellt man die erste Maische dünner her als die zweite, und die dritte wieder konzentrierter als die zweite. Zum Verdünnen verwendet man Wasser; in manchen Betrieben, mit denen eine Getreidelufthefefabrik verbunden ist, ersetzt man einen Teil des Wassers durch abgebrannte Lufthefenwürze. Die Neutralisation der Melasse wird meist mit Schwefelsäure, in neuerer Zeit auch mit Milchsäure vorgenommen. Bei der Verwendung von Schwefelsäure muß berücksichtigt werden, daß ein zu großer Überschuß davon die Ausbeute an kohlensauren Alkalien bei der Verwertung der Schlempe beeinträchtigt. Da die Alkalität der Melassen außerordentlich verschieden ist, so muß sie für jede Melasse festgestellt und der nötige Säurezusatz berechnet werden. Man verwendet so viel Säure, daß ein Säuregrad von 0,2–0,5° (auf 20 *cm*³) erreicht wird. Nach COLLETTE und BOIDIN wird Phosphorsäure zum Ansäuern verwendet. Zuweilen kommen auch saure Melassen in den Handel. Diese sind meist mit säurebildenden Bakterien und Sporen verunreinigt. Zum Abtöten dieser und zum Entfernen der bereits gebildeten flüchtigen Säuren, die die Vergärung behindern können, werden solche Melassen am besten unter Zusatz von Schwefelsäure längere Zeit gekocht. L. RIVIERE (*Ztschr. Spiritusind.* **1909**, 437) befreit die Melasse durch Kieselfluorwasserstoffsäure oder Aluminium-, Zink- oder Magnesiumsalze der Kieselfluorwasserstoffsäure vom Kalium. Die alkalifreien Melassemaischen sollen besser vergären und in höheren Konzentrationen verarbeitet werden können als gewöhnliche Melassen. HEINZELMANN prüfte dieses Verfahren nach und fand, daß die vom Kalium befreiten Melassen eine größere Alkoholausbeute und bessere Spiritusqualität liefern.

Die Einleitung der Gärung erfolgt häufig durch Zusatz von Bierhefe. Diese eignet sich hierfür besonders, da sie imstande ist, eine in der Melasse häufig vorkommende Zuckerart, die Raffinose, zu vergären.

Man verwendet sie im flüssigen oder abgepreßten Zustande, muß aber dafür sorgen, daß sie stets frisch zur Verfügung steht und aus einer guten Brauerei stammt, in der mit Reinhefe gearbeitet wird. Nach HEINZELMANN verwendet man bei der Vergärung von Melassen mittels Bierhefe zweckmäßig Weizenkleie als Zusatz. Diese wird mit einem geringen Malzzusatz und Wasser langsam auf 63° gebracht und nach kurzer Zeit auf 75° erhitzt, bei welcher Temperatur sie zur Pasteurisation einige Zeit stehen bleibt. Diese Kleie gibt man mit der Bierhefe zur ersten Maische. HEINZELMANN verwendet auf 6000 *l* Maische 25 *kg* Kleie und 50 *kg* Bierhefe; doch kann man auch mit wesentlich weniger Bierhefe auskommen. Häufig wird die Maische zu Anfang der Gärung gelüftet. Vielfach verarbeitet man auch in der Melassebrennerei als Hefenährstoff einen durch Selbstverdauung aus Bierhefe bereiteten Extrakt. In neuerer Zeit verwendet man an Melasse gewöhnte Hefen. Nach MAERCKER-DELBRÜCK bereitet man für einen Maischraum von 50000 *l* täglich aus 45 *kg* Roggenschrot, 15 *kg* Malz und Wasser etwa 200 *l* Hefenmaische, läßt 1½ʰ bei 62,5° zur Verzuckerung stehen, säuert entweder durch Pilzsäuerung oder durch Zusatz technischer Säuren und stellt mit Reinzuchtbrennerei- oder Weinhefe an. Mit dieser Hefe werden, nachdem zur Bereitung der neuen Hefe etwa 50 *l* abgenommen sind, ungefähr 5000–6000 *l* gut gekochte, mit Schwefelsäure auf 1,2–1,3° angesäuerte Melasselösung angestellt. Die Konzentration der Melasselösung erhöht man allmählich von 18 auf 27° Balling. Während der Gärung wird die Hefenmaische zweckmäßig etwas gelüftet. Von dieser Hefenmaische wird ein Teil zurückbehalten und zum Anstellen der neuen Hefenmaische mitverwendet. Die Gärung der Melassemaischen wird bei ziemlich warmen Temperaturen eingeleitet; es wird so weit abgekühlt, daß die Temperatur von 30° nicht überschritten wird. Die Alkoholverdunstung ist in Melassemaischen besonders stark, da die Kohlensäure aus der dünnflüssigen Melasselösung sehr schnell entweicht. Die häufig während der Angärung geübte Lüftung der Maischen ist nicht unbedingt nötig. Zu Beginn der Gärung tritt meist Schaumbildung ein, die

durch Fettzugabe gedämpft werden muß. Zuweilen treten in der Melassebrennerei Betriebsstörungen auf. Eine der gefürchtetsten ist die sog. Salpetergärung. In diesem Falle bildet sich aus salpetersauren Salzen infolge von Bakterienwirkung salpetrige Säure, die die Hefe abtötet und so die Gärung unterbricht. Häufig ist auch Schwergärigkeit der Melassen die Ursache von geringen Alkoholausbeuten. Die Schwergärigkeit wird oft durch den Gehalt der Melasse an Hefeschädlingen bedingt, zuweilen ist auch die chemische Zusammensetzung der Melasse die Ursache davon. Die scheinbare Vergärung der Melassen liegt ziemlich hoch. Je nach der Konzentration der Maischen wird eine Vergärung von 3,0—7,5° Balling erreicht.

In größeren Melassebrennereien verwendet man meist Reinzuchthefen, die man selbst in Reinzuchtapparaten züchtet.

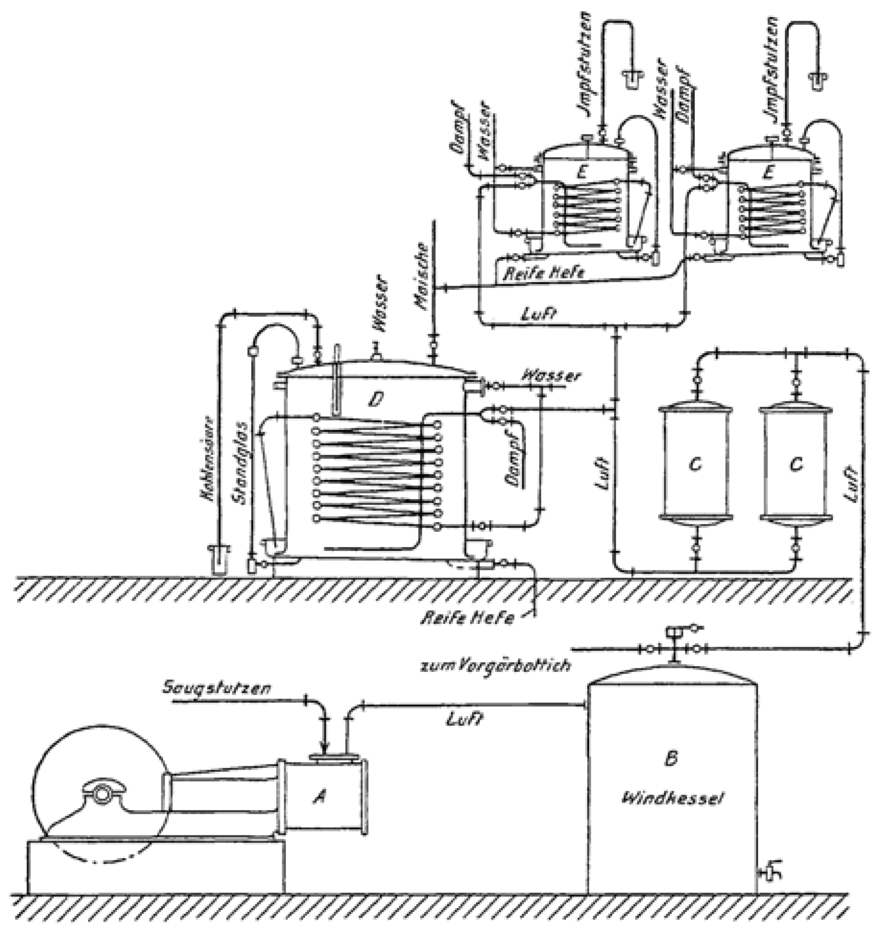


Abb. 227. Schema einer Hefereinzuchtanlage der MASCHINENBAU-A.-G. GOLZERN-GRIMMA.

Abb. 227 zeigt eine solche Reinzuchtanlage, hergestellt von der MASCHINENBAUAKTIENGESELLSCHAFT GOLZERN-GRIMMA. Sie besteht aus dem Luftkompressor *A*, dem Windkessel *B*, den Luftfiltern *C*, den Reinzuchtapparaten *D* und *E*.

In den Reinzuchtapparaten wird die Hefe in aus Melasse und Hefeextrakt bereiteten Maischen gezüchtet. Man wählt einen Extraktgehalt der Maische von 17,6° Balling und läßt sie auf etwa 9,5° Balling vergären, nachdem sie mit Schwefelsäure auf 1,4° angesäuert ist. Aus den kleinen Reinzuchtapparaten kommt die Maische in den großen Apparat, dessen Maische annähernd dieselbe Zusammensetzung hat und ebensoweit vergoren wird wie die Maische in den kleinen Reinzuchtapparaten. Vom großen Apparat wird die Hefenmaische zum Anstellen der Maische im Vorgärbottich verwendet. Diese hat ebenfalls einen Extraktgehalt von 17,5° Balling, aber nur einen Säuregrad von 1,0°. Sie wird zum Anstellen der Hauptmaische benutzt. Die Heranzüchtung der zum Vergären der Maische notwendigen Hefe kann auch in offenen Hefengefäßen ohne Reinzuchtapparate in aus Melasse und Hefeextrakt

bereiteten Maischen, die entweder durch Milchsäurebakterien oder durch Zusatz von Schwefelsäure gesäuert sind, vorgenommen werden. In diesem Falle ist der häufigere Ersatz der Hefe durch frische Reinzuchthefe notwendig. In neuerer Zeit werden zur Ernährung der Hefe auch vielfach anorganische Nährsalze verwendet.

Nach EFFRONT, Brüssel, setzt man zur Melassemaische Harze, u. zw. 2—100 *g* auf 100 *l* Maische; schon mit 5 *g* Kolophonium auf 100 *l* Maische soll man guten Erfolg erzielen. Am besten wird das Harz in gelöster Form zugesetzt. Die Lösung bereitet man sich, indem man 1 *kg* Harz mit 200 *g* Kaliumhydroxyd und 5 *l* Wasser 1—2^h kocht und dann mit Wasser auf 10 *l* verdünnt. Man kann auch Harzseifen oder harzhaltige Fettseifen verwenden. Der Harzzusatz erfolgt am zweckmäßigsten, wenn die Gärung beginnt. Auch zur Kunsthefe gibt man Harz, u. zw. doppelt soviel als zur Hauptmaische. Nach EFFRONT kann die starke Ansäuerung, das Kochen der Maische und der Zusatz von Hefenährstoffen beim Harzverfahren unterbleiben. Die Maischbereitung geschieht in der Art, daß man die Melasse mit der $2^1/_2$—3 fachen Menge Wassers verdünnt und dann pro 1 *hl* Maische 200—600 cm^3 einer 10%igen Harzlösung zugibt. Hefenmaische verwendet man pro 1 *hl* Hauptmaische 20 *l* und setzt sie hinzu, wenn der Extrakt derselben bis zur Hälfte vergoren ist. Die Alkalität der Melassen wird bei diesem Verfahren durch Schwefelsäure beseitigt. Schwer vergärbare Maischen behandelt man nach EFFRONT mit Harzsäuren. Man erhält diese, indem man die alkalischen Harzlösungen mit einem Überschuß von Säuren versetzt. Man verdünnt die Melasse mit dem gleichen Volumen Wasser, erhitzt auf 100° und verwendet pro 100 *kg* Melasse etwa 100 *g* mit Wasser angerührter Harzsäuren.

Die Ausbeute an Alkohol ist, je nach der Zusammensetzung der Melassen, großen Schwankungen unterworfen. Im Durchschnitt werden 26—30 *l* Alkohol (100%ig) von 100 *kg* Melasse erzielt. Die Rohrzuckermelassen geben infolge ihres höheren Zuckergehaltes etwas höhere Ausbeuten.

Die Rübenmelasseschlempe ist als Futtermittel unbrauchbar, da der größte Teil der stickstoffhaltigen Substanz in Form von unverdaulichen Stoffen in ihr enthalten ist. Die Schlempe wird daher in den meisten Melassebrennereien aufs Feld gefahren, wo sie als Düngemittel dient. Die Melasseschlempe hat sich infolge ihres hohen Kali- und Stickstoffgehaltes im allgemeinen als gutes Düngemittel für Kartoffeln und Futterrüben bewährt.

In einigen Melassebrennereien wird die zurückbleibende Schlempe auf Schlempekohle, ein Rohmaterial der Pottaschefabrikation, verarbeitet. Zur Gewinnung der Schlempekohle wird die Melasseschlempe bis zur Dickflüssigkeit eingedampft und die dickbreiige Masse in besonders konstruierten Flammöfen calciniert. Man erhält aus 100 *kg* Melasse: 6 *kg* Pottasche, 2 *kg* Kaliumsulfat, 1 *kg* Kaliumchlorid, 1 *kg* Soda.

Die Zusammensetzung zweier Melasseschlempen ist nach STAMMER:

	Prozente			Prozente	
Extrakt nach BALLING	9,1	13,0	Asche	3,0	3,9
Wasser	90,9	88,5	Stickstoff	0,35	0,5
Organische Substanzen	5,3	7,6	Kali	1,3	1,94

3. *Verarbeitung von Zuckerrohrmelasse.*

Die Zuckerrohrmelasse entspricht in ihrer Zusammensetzung der Rübenzuckermelasse, doch enthält sie wesentlich andere Geschmacks- und Geruchsstoffe. Dementsprechend besitzt der daraus bereitete Spiritus einen ganz anderen Charakter als der Rübenmelassespiritus. Während letzterer auch durch die besten Reinigungsmethoden nur schwer oder überhaupt nicht für die Branntweinbereitung geeignet gemacht werden kann, wird der Zuckerrohrmelassespiritus in Amerika vielfach zur Herstellung von Whisky benutzt. Auch dient die Zuckerrohrmelasse in einzelnen Gegenden zur Erzeugung von Edelbranntweinen, wie Rum und Arrak. Die Alkoholfabrikation aus Zuckerrohrmelasse wird genau ebenso ausgeführt wie die aus Rübenmelasse; dagegen dienen zur Herstellung von Arrak und Rum besondere Methoden, die vielfach noch geheimgehalten werden.

a) Arrakfabrikation (s. auch Trinkbranntwein).

Ihre Heimat ist Java, wo in Batavia die feinste und teuerste Marke hergestellt wird. Dort befinden sich nach E. de KRUYFF (Indischer Mercur **1909**) nur wenige Brennereien, damals noch alle im Besitze von Chinesen, welche die Fabrikationsmethode als Geheimnis ängstlich hüten. Trotzdem man an den Küstenorten Javas genau wie in Batavia arbeitet, ist es nicht möglich, daselbst ein annähernd gleich gutes Fabrikat zu erzeugen. Man schiebt dies dem in Batavia verwendeten kalihaltigen Wasser zu, nach anderer Ansicht soll die verschiedene Zusammensetzung der Melasse die Ursache sein. Sehr eigenartig wird die für die Gärung benutzte Hefe bereitet. Als Ausgangsmaterial verwendet man Raggi. Dies besteht aus kleinen mehligen Kugeln, die aus Reismehl, Zuckerrohr, Allium sativum und Alpinia galanga bereitet werden. Man macht aus diesen Ingredienzien einen Teig, der nach 3 Tagen zu Kügelchen geknetet wird, die an der Sonne getrocknet werden. Diese enthalten verschiedene Schimmelpilze, wie Chlamydomucor oryzae, Rhizopus oryzae, Mucor javanicus, und verschiedene Hefensorten, von denen Saccharomyces Vordermanni und Monilia javanica am häufigsten vorkommen.

Zur Bereitung der Hefe wird roher Reis in offenen Pfannen über freiem Feuer gar gekocht und dann zum Abkühlen ausgebreitet. Nach Abkühlung des Reises werden mehrere Raggikugeln zerstoßen und dem Reis beigemischt. Das Gemisch kommt in hölzerne Töpfe mit doppeltem Boden. Auf den oberen Boden kommt eine Matte und auf diese der Reis. Der Reis wird dann wiederum mit einer Matte bedeckt. In diesen Töpfen bleibt die Masse 2 Tage, wobei die Stärke durch die Schimmelpilze verzuckert wird und die Hefen sich unter starker Temperatursteigerung (bis auf 50^0) vermehren.

Zur Maischbereitung verdünnt man die Rohrzuckermelasse mit dem warmen sog. Kaliwasser in hölzernen Gefäßen. In das erste Gärgefäß kommen 48 *l* Melasse, 150 *l* Wasser und die Anstellhefe. Die Melasse wird nicht neutralisiert. Nach 24^h wird die Masse in ein zweites Gefäß übergeführt und eine Mischung aus 224 *l* Melasse und 672 *l* Wasser zugefügt. Nach weiteren 24^h wird die Masse in ein drittes Gefäß gesiebt und 200 *l* Melasse und 280 *l* Wasser zugefügt. Nach weiteren 24^h werden 200 *l* Melasse zugefügt und die Maische noch 3 Tage der Gärung überlassen. Nach Beendigung der Hauptgärung wird die Maische in unglasierte Steintöpfe von 20 *l* Inhalt übergeführt. In diesen Töpfen wird die Masse 9 Tage der Nachgärung überlassen. Während der Nachgärung geht die alkalische Reaktion der Maische in eine saure über. Die bei der Gärung zuerst auftretende Hefe wird bald durch Saccharomyces Vordermanni und Monilia javanica verdrängt. Während der Nachgärung sterben sie ab und Bakterien kommen auf.

Die Destillation geht in kupfernen Destillierblasen über freiem Feuer vor sich, die mit einem einfachen Kühler verbunden sind. Man fängt den Alkohol so auf, daß ein 50%iges Produkt erhalten wird; das übrige wird gesondert aufgefangen und nochmals destilliert. Mit diesem Destillat wird dann der 50%ige Arrak auf 60—66% gebracht. Die Lagerung findet in hölzernen Fässern statt.

b) Rumfabrikation (s. auch Trinkbranntwein).

Rum wird hauptsächlich in Jamaica, Barbados, Cuba, Puerto Rico, Britisch-Guayana, Niederländisch-Guayana und Mauritius erzeugt. Als Rohmaterial dienen neben Zuckerrohrmelasse der Saft des Zuckerrohres, Auswaschungen, Abschaum und andere Rückstände von der Rohrzuckerfabrikation.

Die Maischen werden mit Schwefelsäure angesäuert und in einer Konzentration von $6-19^0$ Balling vergoren. Die Vergärung wird durch direktes Anstellen mit aus Europa eingeführter Hefe durchgeführt, teils wird die Gärung auch spontan eingeleitet. Zur Destillation werden teils einfache Blasenapparate, teils kontinuierliche Apparate verwendet. Dem fertigen Branntwein werden noch Essenzen zugesetzt. Die Farbe wird durch Couleur oder gebrannten Zucker erzeugt. Zum Export kommt eine 75—80%ige Ware.

4. *Obstbrennerei.*

Aus jeder zuckerhaltigen Frucht kann durch Vergärung Branntwein bereitet werden, der je nach dem Geschmacksstoffe der Frucht einen besonderen Charakter erhält. Der für die Branntweinerzeugung wertbestimmende Bestandteil der Frucht, der Zucker, ist in den einzelnen Fruchtarten in verschiedener Menge vorhanden (s. Rohstoffe, S. 662) und schwankt auch bei den einzelnen Arten selbst außerordentlich. Seine Menge ist vor allem von der Witterung während der Wachstumsperioden und vom Reifezustand bei der Ernte abhängig. Infolge ihres hohen Preises eignen sich nicht alle Früchte zur Branntweinbereitung, viele nur in Jahren besonders reicher Ernten. Zur Alkoholgewinnung selbst können sie infolge des hohen Preises der Rohmaterialien nicht verwendet werden. Die Arbeitsweise ist die denkbar einfachste und hat sich seit einem Jahrhundert nicht wesentlich verändert. In den meisten Fällen überläßt man die Früchte der Selbstgärung. In neuerer Zeit finden auch Reinhefen und spezielle Weinhefen zur Vergärung der Maische Verwendung. Die Früchte müssen je nach der Art zerkleinert werden. Äpfel, Birnen u. s. w. werden zerrieben, Steinfrüchte werden zerstampft oder gequetscht, wobei besonders darauf Rücksicht genommen werden muß, ob die Kerne mit zerstoßen werden sollen oder nicht. Vielfach werden auch nur die Rückstände von der Obstweinbereitung, so die Treber bei der Apfel- und Birnweinbereitung, vergoren. In fast allen Fällen gibt man die zerkleinerte oder zerquetschte Masse in Fässer oder Zementgruben und überläßt sie daselbst der Gärung. Sie tritt je nach der Menge der den Früchten anhaftenden Hefezellen früher oder später ein. Nach beendeter Gärung wird die Masse in einfachen Destillationsapparaten (s. Destillation) abgebrannt, oder man hebt die Maische noch mehrere Wochen oder Monate luftverschlossen auf. Im letzten Fall soll ein Branntwein mit ausgeprägtem Aroma- oder Fruchtgeschmack, der sog. Spätbrand, erhalten werden. Die in Deutschland am meisten hergestellten Obstbranntweine sind Zwetschenbranntwein und der Kirsch. Zur Herstellung des Zwetschenbranntweines verwendet man meist die sog. Hauszwetschen mit ihren verschiedenen Abarten und verschiedene Sorten Pflaumen. Zu feinerem Branntwein nimmt man Mirabellen, Reineclauden und Pfirsiche. Meist wird $^1/_3$ der Kerne mitgequetscht. Zur Kirschbereitung werden in Deutschland meist die kleinfrüchtigen roten und schwarzen Waldkirschen verwendet. In der Schweiz benutzt man meist großfrüchtige Sorten. Bei der Kirschbereitung werden die Steine meist nicht mit zerstoßen. Nur bei geringen Qualitäten, die einen ausgeprägten Blausäuregeschmack haben sollen und zum Verschneiden dienen, werden sie mit zerstoßen.

Zur Erzeugung von Branntwein aus Obsttrebern werden die letzteren häufig mit Zucker versetzt.

Außer den Früchten können auch zuckerhaltige Wurzeln Verwendung zur Branntweinfabrikation finden. In Süddeutschland sind es besonders die Wurzeln verschiedener Gentianeen, die zur Erzeugung des sog. Enzians verwendet werden. Die Wurzeln hierzu werden speziell von Gentiana bavarica, lutea und punctata während der Blütezeit, wo sie am meisten Zucker enthalten, von Juli bis September gegraben. Sie werden von der Erde durch Waschen gereinigt, zerhackt und pro Zentner Wurzeln mit 100 *l* warmem Wasser vermengt. Die Maische überläßt man der Selbstgärung. Die Gärräume müssen häufig geheizt werden. Der Branntwein wird durch 2malige Destillation erhalten. Er wird häufig mit Korn- oder Kartoffelspiritus verschnitten. Nicht selten wird auch der Maische bereits Zucker zugesetzt, um einen höheren Alkoholgehalt und dadurch höhere Ausbeute zu erzielen.

III. Zubereitung alkoholhaltiger Rohstoffe.

Am einfachsten ist die Gewinnung des Alkohols aus alkoholhaltigen Rohstoffen, da er aus diesen durch einfache Destillation erhalten werden kann. Besonders häufig wird sie in Wein produzierenden Ländern, wie Frankreich und Italien, gehandhabt. In Deutschland finden hierfür nur Abfälle der Wein- und Bierbereitung

Verwendung, während der Wein selbst hauptsächlich zur Kognakerzeugung dient (s. auch Trinkbranntwein).

Kognak. Die Branntweinbereitung aus Wein ist die älteste bekannte Art der Alkoholgewinnung. Sie hat sich vorwiegend auf die hauptsächlich Weinbau treibenden Länder verbreitet und ist speziell in Frankreich zu Hause; bekanntlich leitet sie auch von der französischen Stadt Cognac ihren Namen her. Verwendet werden dazu meist leichte, nicht zu alte Weine, die jedoch nicht mehr in Gärung sein dürfen. Auch eignen sich Weine, die auf Trestern gegoren haben, nicht hierzu. Schadhafte Weine können nicht verwendet werden, ausgenommen leicht essigstichige, die häufig ein ganz gutes Aroma liefern. Die Qualität des Kognaks hängt sehr von der Art der Destillation ab. Bei guten Weinen wird durch einmalige Destillation der Kognak gewonnen, der Nachlauf wird gesondert aufgefangen. Bei geringen Weinen wird das Destillat nochmals rektifiziert. Vor- und Nachlauf wird dann nicht zur Branntweinbereitung verwendet, sondern anderen Weinen zugefügt. Die Destillation wird meist mit periodisch arbeitenden Blasenapparaten vorgenommen. Der frischbereitete Kognak ist farblos. Die gelbe Farbe erhält er durch Lagern in Eichenfässern oder durch Couleur.

Die Rückstände der Weinkelterei und Bierbrauerei, wie Weinhefe, Bierhefe, Tropfbier u. dgl., werden ebenfalls auf Alkohol verarbeitet. Der in diesen Rückständen enthaltene Alkohol wird auf dem gleichen Wege wie bei der Kognakbereitung gewonnen.

Lühder.

IV. Gewinnung von Alkohol aus cellulosehaltigen Rohstoffen.

1. Erzeugung von Alkohol aus Holzabfällen.

Cellulose ist der wichtigste Bestandteil des Holzes, Nadelholz die cellulosereichste Holzart; Fichtenholz besteht z. B. zu 50–58% aus Cellulose. Es ist deshalb das geeignetste Ausgangsmaterial für die Erzeugung von Alkohol. Außer Cellulose enthält Holz noch andere Kohlehydrate sowie in beträchtlicher Menge Ligninsubstanzen. Cellulose (s. d.) ist ein Derivat der Glucose, des Traubenzuckers, und kann durch Hydrolyse in ihn übergeführt werden. Die erhaltene Zuckerlösung wird dann in üblicher Weise vergoren. Der letztere Prozeß macht keinerlei Schwierigkeiten und erfordert keine besondere Behandlung. Dagegen ist die Überführung der Cellulose in Zucker auf wirtschaftliche Weise außerordentlich schwierig. Für die Spaltung der Cellulose kommen ausschließlich anorganische Säuren in Betracht. Man hat schweflige Säure, Schwefelsäure und Salzsäure ausprobiert. Das zu verwendende Holz kommt stets in feiner Verteilung, meist in Form von Sägespänen, zur Verarbeitung.

a) Verzuckerung der Cellulose mit schwefliger Säure.

Classen hat 1900 (*D. R. P.* 130980) festgestellt, daß cellulosehaltige Materialien durch Behandlung mit schwefliger Säure bei 120–145° unter Druck Zucker abspalten. Er braucht für 100 *kg* Holz mit 25–30% Wassergehalt 30–35 *kg* schweflige Säure mit etwa 9% SO_2-Gehalt. Nach seinen Angaben wurden mehrere Fabriken in Amerika gebaut. Der Aufschluß erfolgt in einem eisernen, innen verbleiten Digestor von 30 Fuß Länge und etwa 36 Zoll Durchmesser, der etwa 1800 *kg* Holz aufnimmt und während der Digestion in langsame Umdrehung versetzt wird. Nach 4–6h ist die Zersetzung beendet. Der Zucker wird in einer Auslaugebatterie mit heißem Wasser in Lösung gebracht. Man erhält aus 100 *kg* Holz 17,5–20 *kg* Zuckerarten, die bei der Vergärung 7½–8½ *l* reinen Alkohol liefern. Das Verfahren wurde dann von M. F. Ewen und G. H. Tomlinson verbessert und von der Standard Alcohol Co., Chicago, ausgebeutet. Die Erfinder setzten die Digestionszeit auf 40–50′ herab, verwendeten statt des mit Blei ausgekleideten Digestors, der nach 2–3 Operationen ausgebessert werden mußte, einen stählernen, mit Backsteinen gefütterten Apparat, der 1800–2700 *kg* Holz fassen konnte, und erhielten eine Lauge mit 5–6% Zuckergehalt. Da diese von stickstoffhaltigen, zur Ernährung der Hefe notwendigen Stoffen frei war, wurden ihr Malzkeime als Nährstoffe zugesetzt. 100 *kg* Holztrockensubstanz ergaben 8,05 *l* reinen Alkohol, d. s. 5,55 *l* aus 100 *kg* Holzabfällen (R. F. Ruttan, *Journ. Soc. chem. Ind.* 28, 1290 [1909]). Eine weitere Abänderung des Classenschen Verfahrens ist nach einem Bericht von G. U. Borde (General Electric-Review 1909; s. auch *F. P.* 391 057 der Compagnie Industrielle des Alcools de l'Ardèche) in Frankreich versucht worden. Nach diesem Verfahren, über das Einzelheiten nicht bekanntgegeben sind, soll man aus 100 *kg* Holz 7,85 *l* reinen Alkohol, daneben noch Essigsäure u. s. w. gewinnen. Die Richtigkeit der Alkoholausbeute muß bezweifelt werden. Das Classensche Verfahren wurde bald eingestellt (R. v. Demuth, *Ztschr. angew. Chem.* 26, I, 786 [1916]). Es hat sich nicht als wirtschaftlich erwiesen. Es ist auch keineswegs festgestellt, daß in ihm die Cellulose der Bestandteil des Holzes ist, welcher den Zucker geliefert hat.

b) Verzuckerung der Cellulose durch Schwefelsäure.

BRACONNOT machte 1819 (*Ann. Chim.* 12, 172) die Beobachtung, daß Cellulose durch Behandlung mit *konz.* Schwefelsäure verzuckert wird. Dieser Prozeß geht, genauer untersucht, in 2 Phasen vor sich. Zunächst entstehen Celluloseschwefelsäureester. Diese werden dann durch Kochen der mit Wasser verdünnten Lösung verseift. Nach FLECHSIG (*Ztschr. physiol. Chem.* 7, 913 [1882/83]) kann man Cellulose zu 98% in Zucker umwandeln, wenn man sie längere Zeit mit 6–8 Tl. 72%iger Schwefelsäure stehen läßt, dann den Säuregehalt mit Wasser auf $2^1/_2$% herabsetzt und die Flüssigkeit 5–10^h kocht. Ähnliche Resultate erhielten H. OST und L. WILKENING (*Chem.-Ztg.* 34, 461 [1910]; s. auch OST und TH. BRODTKORB, *Chem.-Ztg.* 35, 1125 [1911]). Bei 120° kann man die Verzuckerung schon in 2^h erreichen, während bei 140° ein Teil des Zuckers wieder zerstört und zu Säuren (Lävulinsäure, Ameisensäure) abgebaut wird. Mehrfach erzielten OST-WILKENING Zuckerausbeuten von etwa 100% der angewendeten Cellulose, die theoretisch 110% ergeben könnte (s. auch VOERKELIUS, *Wchbl. Papierfabr.* 42, 852 [1911]). Aber die großen Mengen Schwefelsäure, die man bei diesem Verfahren braucht, lassen eine Wirtschaftlichkeit ausgeschlossen erscheinen. Auch eine Wiedergewinnung der verwendeten Säure durch Dialyse (ZELLSTOFFABRIK WALDHOF), ihre Verwertung zur Gewinnung löslicher Phosphate (CHEM. FABR. RHENANIA) oder von Ammonsulfat, ferner der Versuch, den Schwefel der Säure in Form von Schwefelwasserstoff wiederzuerhalten (GOLDSCHMIDT AKT. GES.), haben praktische Erfolge nicht gehabt (vgl. *D. R. P.* 304 400, 305 180, 305 120, 316 696). Unter solchen Umständen lag es nahe, die Verzuckerung mit verdünnter Säure bei erhöhter Temperatur vorzunehmen (MELSENS [1885], SIMONSEN [1894/98]). Dieses Verfahren ist in Amerika von *Dupont* in Georgetown (Südcarolina) und in Fillertown (Missouri) 1916–1918 sowie in Deutschland während des Weltkrieges in mehreren Fabriken ausgeübt worden. Man verwendete in Georgetown 0,5–1% Schwefelsäure vom Gewicht des Holzes und ging mit der Temperatur bis auf 168°. Die Apparatur bestand aus rotierenden, kugelförmigen Digestoren, die mit säurefesten Formsteinen ausgekleidet sind und 4000 *kg* Holz aufnehmen können. In die Mischung leitete man Dampf ein, bis eine bestimmte Menge Holz hydrolysiert und die Reaktion zum Stillstand gekommen war, was nach etwa 1^h der Fall war. Das hydrolysierte Holz wurde dann in einer Diffusionsbatterie ausgelaugt und nach dem Auspressen als Feuerungsmaterial verwendet. Die Lösung wird mit Ätzkalk annähernd neutralisiert, geklärt und mit Hefe, die in einer aus Roggen und Malz bereiteten Maische erzeugt ist, unter Zusatz von abgekochten Malzkeimen vergoren. 100 *kg* Holztrockensubstanz liefern im allgemeinen 7,3–9,3 *l* 100%igen Alkohol. Die niedrigsten Alkoholausbeuten wurden im Sommer erhalten, weil die Verluste durch Verdampfung infolge mangelhafter Kühlvorrichtungen sehr groß waren. Nur 43–47% der vorhandenen Cellulose wurden zu Zucker aufgespalten. Immerhin soll die Jahresproduktion in Georgetown bis 20 000 *hl* 100%igen Alkohol betragen haben. Mit Beendigung des Krieges wurden die Fabriken stillgelegt. Auch in Deutschland wurde während des Krieges die Alkoholherstellung aus Sägemehl und Schwefelsäure in 3 Fabriken durchgeführt. Das Ergebnis war in Anbetracht der großen Summen, die in den Fabriken investiert waren, ein klägliches, denn 1919 konnten im ganzen nur 5000 *hl* Alkohol gewonnen werden, und 1921 wurde die Fabrikation aufgegeben (*Chem.-Ztg.* 45, 656 [1921]). Das Verfahren ist in normalen Zeiten unwirtschaftlich, weil die Ausbeute an Zucker zu gering ist. Bei der hohen Temperatur wird schließlich ebensoviel Zucker zerstört wie gebildet wird.

c) Verzuckerung der Cellulose durch Salzsäure.

BÉCHAMP hat schon 1856 (*Compt. rend. Acad. Sciences* 42, 1210) gefunden, daß rauchende Salzsäure Cellulose unter Bildung von Zucker löst. An eine technische Verwertung dieser Reaktion dachte bereits DANGEVILLIERS (1881, *F. P.* 131 023), der feuchte Holzspäne mit Chlorwasserstoffgas behandelte und den erhaltenen Zucker auslaugte. Beide fundamental wichtige Tatsachen gerieten in Vergessenheit, bis WILLSTÄTTER und ZECHMEISTER (*B.* 43, 23 [1914]) darauf zurückkamen. Sie beobachteten, daß noch eine 38,2%ige Salzsäurelösung vom *spez. Gew.* 1,196 Cellulose nicht löst, sondern nur gelatiniert, daß aber Salzsäure von 39,9% 7% Cellulose löst, 40,8%ige Säure 12–13% und 41,1%ige Säure 15%. Die Lösung geht nach längerem Stehen in Zucker über, wobei 95–96% der theoretischen Ausbeute erhalten würden (vgl. hierzu OST, *B.* 46, 2995 [1913]). Um die weitere Erforschung des Prozesses hat sich besonders E. HÄGGLUND verdient gemacht. Nach seinen Untersuchungen wirkt eine Zucker-Salzsäure-Lösung, die keine lösende Kraft mehr hat, auf frisches Holz von neuem verzuckernd ein, bis sich ein „Gleichgewicht" einstellt, und die zweite Lösung reagiert noch mit frischem Holz. Es ist also möglich, auf diese Weise zu *konz.* Zuckerlösungen zu kommen (GOLDSCHMIDT AKT. GES., *D. R. P.* 391 969). Mit zunehmender Zuckerkonzentration findet eine Abnahme der Säurekonzentration statt, weil die Salzsäure stark von den Ligninsubstanzen des Holzes adsorbiert wird. Eine neue Zuführung von Salzsäure ist deshalb von Nutzen (HÄGGLUND, KOCH und LÖFMANN, *D. R. P.* 382 463). Die Verzuckerung geht bei 30° viel früher zu Ende als bei 18° (*D. R. P.* 378 989). Bei Verarbeitung von Tannen-

holz wird ein Zucker folgender Zusammensetzung erhalten: 61,9% Glucose, 24,7% Mannose, 4% Galaktose, 1,4% Fructose und 8% Xylose. Letztere bewirkt, daß die schließliche Alkoholausbeute geringer ist, als die Theorie erwarten läßt. Bei der Holzverzuckerung mit Salzsäure liegt der Zucker zunächst in polymerer Form vor. Erst Erhitzen in verdünnter Säure bewirkt vollständige Hydrolyse. Auf den Arbeiten WILLSTÄTTERS beruht letzten Endes das sog. RHEINAU-Verfahren der Holzverzuckerung, während die Beobachtung DANGEVILLIERS' die Grundlage für das PRODOR-Verfahren bildet. Letzteres wurde von H. TERRISSE und M. LEVY ausgearbeitet (*F. P.* 511924).

1. RHEINAU-Verfahren. Die Sägespäne gelangen zunächst in einen rotierenden Ofen, in dem ihr Wassergehalt auf 0,5% herabgedrückt wird, und dann durch eine Transportanlage in eine Batterie von 18 „Diffusionsapparaten". Normalerweise wird der erste von diesen mit frischem Sägemehl gefüllt und der letzte von den Ligninsubstanzen entleert, während die übrigen 16 zur Verzuckerung und Extraktion des Zuckers dienen. Da eine 40%ige Salzsäure bei der Einwirkung auf die Sägespäne eine zu starke Wärmeentwicklung zur Folge haben würde, so wird zur ersten Behandlung, die etwa 8h dauert, eine Säure-Zucker-Lösung verwendet. Auf die extrahierten Späne wird dann frische Säure gebracht, während die gebrauchte Lösung in den nächsten Apparat zu frischem Holz gelangt u. s. w. Während der Einwirkung der Säure quillt das Holz zunächst auf, um nach kurzer Zeit sein Volumen in dem Maße zu vermindern, wie die Cellulose in Lösung geht. Der entstandene Leerraum muß mit Sägemehl ausgefüllt werden, nachdem man die überschüssige Flüssigkeit in Behälter abgefüllt hat. Die Zuckerkonzentration steigt im Verlaufe des Prozesses von 0–2% auf 27–28%. Gleichzeitig sinkt die Säurekonzentration von 40% auf 23–24% infolge der Adsorption durch die Ligninsubstanzen. Dieser Übelstand führt zu einer Modifikation des RHEINAU-Verfahrens, zum sog. LEVY-KOCH-Verfahren (L-K-Verfahren), bei dem die Zucker-Säure-Lösung an einer geeigneten Stelle der Batterie abgezogen, unter Kühlung mit Chlorwasserstoff gesättigt und wieder in die Batterie zurückgeführt wird. Die schließlich gewonnene Lösung enthält 28% Zucker und 26% Chlorwasserstoff. Sie wird in einer ganz eigenartigen Weise eingedampft und von der Hauptmenge der Salzsäure befreit (E. HÄGGLUND, *D. R. P.* 362230). Man bringt sie nämlich in einem Vakuumtopf mit einer heißen Petroleumfraktion vom Charakter des Gasöls, die durch eine geeignete Düsenanordnung schirmartig versprüht wird, zusammen. Durch Zentrifugen besonderer Konstruktion erfolgt dann die Trennung des Öls von der eingedickten Lösung, die nunmehr etwa 56% Zucker und nur noch 9% Salzsäure enthält. Die bei der Eindampfung entweichende Salzsäure wird in Kühlschlangen aus Steinzeug zu einer etwa 30%igen Säure kondensiert. Die Zuckerlösung kann nach der Neutralisation und geeigneter Verdünnung zur Vergärung kommen. Man kann sie aber auch in einer Anlage, die den zur Herstellung von Milchpulver gebräuchlichen ähnelt, weiter eindampfen, wobei schließlich ein gelbliches, sehr leichtes und hygroskopisches Pulver von 89% Zuckergehalt, 2% Salzsäure, 2% Salz und 7% Wasser resultiert. Die hier beschriebene Anlage ist in Genf in Betrieb gekommen, nachdem die INTERNATIONAL SUGAR AND ALCOHOL CO., London, bedeutende Mittel dafür zur Verfügung gestellt hatte. Es sei noch bemerkt, daß man die Zuckerlösung auch durch Elektrolyse glatt von der Salzsäure befreien kann (E. HÄGGLUND und N. LÖFMANN, *D. R. P.* 362231).

2. PRODOR-Verfahren. Das Sägemehl wird zunächst in einen Mischer gebracht. Er besteht aus Steinzeugröhren von 300 *mm* Durchmesser, die das Mehl 15' lang unter der Einwirkung von Chlorwasserstoffgas durchwandert. Hierbei verliert es seinen Wassergehalt bis auf 4% und absorbiert eine gewisse Menge Chlorwasserstoff. Dann wird das Gut mit einer 40%igen Salzsäure befeuchtet, u. zw. braucht man für 1000 Holzmehl die gleiche Menge Säure. Der Durchsatz der Anlage beträgt in 24h 6000 *kg*. Das aus der Mischanlage kommende Gut, bestehend aus 100 Tl. Mehl, 60 Tl. Wasser, und 46 Tl. Chlorwasserstoff, fällt auf die oberste Plattform des sog. „Digesteurs". Dieser, einem Pyritofen ähnelnde Turm enthält 12 Stockwerke. Er ist bei einem Durchmesser von 3,6 *m* 9 *m* hoch. Durch Stahlschaufeln, die mit Ebonit bekleidet sind, in Bewegung gehalten, fällt das Gut von einer Plattform auf die andere, fortwährend von entgegenströmendem Chlorwasserstoff umgeben. In den ersten 7 Stockwerken wird es gekühlt – die Plattformen sind mit Öffnungen versehen, durch die Wasser fließt –, in den folgenden gelinde erwärmt. In dem Digesteur absorbiert das Gut weiter Chlorwasserstoff, bis es auf 100 Tl. Mehl 60 Tl. Wasser und 70 Tl. Salzsäure enthält. Dann findet die Verzuckerung statt. Wenn das Gut nach 8h den Apparat verläßt, ergibt es eine Ausbeute von 60% Zucker (berechnet 68%). Das schwer zu verarbeitende, heftig Chlorwasserstoff ausstoßende Gut gelangt jetzt in einen „Rekuperator", dessen Konstruktion der des Digesteurs ähnelt. Auch hier durchwandert das Material – aber in nur 45' – den in 12 Stockwerke geteilten Turm. Ein Luftstrom, 70° warm, kommt ihm entgegen und entzieht ihm die Hauptmenge der Salzsäure, so daß schließlich ein holzstaubähnliches Pulver entsteht. Die Salzsäure wird natürlich teils als Gas, teils als 40%ige Säure aufgefangen und wieder in den Prozeß zurückgeführt. Auch Essigsäure, Furfurol und Methylalkohol werden gewonnen. Schließlich wird der Zucker in Digestionsgefäßen mit warmem Wasser in Lösung gebracht. Größte Schwierigkeiten machte bei dem PRODOR-Verfahren das Material. Der Digesteur und Rekuperator werden mit „Prodorit" ausgekleidet, das ist eine Masse aus Quarzteilchen verschiedener Größe und 8–10% eines besonders hergestellten Gaswerkspechs, das bei 125° noch fest bleiben soll.

Durch Vereinigung der beiden geschilderten Verfahren sollen gute Erfolge erzielt werden. Man trocknet das Sägemehl bis auf einen bestimmten Feuchtigkeitsgehalt (RHEINAU), behandelt es dann in dem PRODORschen Digesteur mit Chlorwasserstoff, der nur sieben wassergekühlte Plattformen zu enthalten braucht, und verarbeitet es weiter in einer nach RHEINAU konstruierten Diffusionsbatterie.

Die PRODOR-Gesellschaft gibt an, 250 *l* 100%igen Alkohol aus 1 *t* Trockenmaterial erhalten zu können, Zahlen, die bei Versuchen im kleinen Maßstab auch erhalten werden. Tatsache ist aber, daß sie bereits über 5 Mill. Schweizer Franken in ihrer Genfer Fabrikanlage zugesetzt hat (*Rev. Chim. ind.* **1925**, 243). Es scheint doch, daß auf die Dauer kein Material dem Angriff der Salzsäure standhalten kann. *G. Cohn.*

2. *Erzeugung von Alkohol aus Sulfitablauge.*

Aus 24000 *kg* absolut trockener Holzsubstanz erhält man 10800 *kg* Sulfitzellstoff (s. Holzzellstoff) und 80,5 m^3 Ablauge. Der Zellstoff hält etwa die Hälfte der vorhandenen Lauge zurück. Ihre Zusammensetzung unterliegt starken Schwankungen; WICHELHAUS fand in ihr etwa 83 *g* feste Bestandteile in 1 *l*, ECKSTRÖM (*Swensk Kemisk Tidskrift* **1909**, Nr. 7) und STUTZER (*Ztschr. angew. Chem.* **1909**, 1999) 100–120 *g*. Für die Fabrikation wird fast ausschließlich Fichtenholz verwendet. Dieses besteht neben 30–29% Ligninsubstanzen und anderen Stoffen aus 50–53% Cellulose und 16–14% Kohlehydraten. Letztere enthalten den Zucker, der bei der Vergärung der Ablauge den Alkohol liefert. In der Lauge finden sich, wenn überhaupt, so keineswegs genügend Stickstoffverbindungen, die die Hefe zu ihrem Wachstum braucht, weiter auch nicht die zum selben Zweck erforderlichen Phosphate. Nach KLASON (*Papierfabrikant* 7, 27 [1909]) enthält die auf 1 *t* vollkommen trockenen Zellstoff anfallende Lauge, wenn man die Ausbeute an Zellstoff mit 45% annimmt, etwa 1380,5 *kg* feste Bestandteile, von denen uns hier die 311 *kg* Kohlehydrate, die in ihr vorhanden sind, interessieren. Sie entstammen nicht der Cellulose des Holzes, wenn es auch ausnahmsweise einmal vorkommen kann — sobald die Kochtemperatur zu hoch ist oder starkes Herunterkochen stattfindet —, daß die Cellulose zu einem sehr geringen Teil hydrolysiert wird. Auch die Ligninsubstanzen sind nicht die Quelle des Zuckers. Die Gesamtheit der außer Cellulose vorhandenen Zuckerarten, die KLASON Lignosane nennt, muß vielmehr den Zucker, der zur Vergärung gelangt, liefern, jedoch wird die Anschauung KLASONs mehr und mehr bezweifelt.

Die gärbaren Zuckerarten (Hexosen) machen etwa 14% der Cellulose aus, die nichtvergärbaren (Pentosen) etwa 13%: Die Hexosen bestehen (vgl. LINDSEY und TOLLENS, *A.* **267**, 341 [1891]) aus Mannose, Galaktose, Dextrose und Fructose. Über ihr quantitatives Verhältnis bestehen große Differenzen zwischen den Ergebnissen der verschiedenen Forscher, wie folgende Tabelle zeigt:

	Prozentgehalt des Gesamtzuckers nach		
	HÄGGLUND	KRAUSE	KLASON
Pentosen	30	29	26,9
Mannose	43	32	15,6
Galaktose	2,6	0,7	8,1
Fructose	2,8	16,6	–
Glucose	–	–	49,4
Unbestimmt	21,6	21,7	–

Selbst unter Berücksichtigung der Schwierigkeiten, die die quantitative Bestimmung der einzelnen Zuckerarten bietet, können offensichtlich die großen Abweichungen nicht auf Versuchsfehler zurückgeführt werden. Vielleicht sind auch die Lignosane qualitativ und quantitativ verschieden zusammengesetzt. Die Menge des vergärbaren Zuckers hängt in hohem Grade von der Zusammensetzung der Kochlauge und der Ausführung der Kochung ab (HÄGGLUND). Die nichtvergärbaren Pentosen werden zuerst beim Kochen gelöst, dann folgen die Hexosen mit dem Steigen der Temperatur. Je höher die Konzentration der schwefligen Säure in der Kochlauge ist, umso schneller geht der Zucker in Lösung, umso schneller wird er aber auch zersetzt. Im allgemeinen ist aber auch die Kochung umso schneller beendet, je größer der Gehalt an freiem SO_2 ist. So kommt es, daß die Kochung häufig zu derselben Zeit fertig ist, wenn das Maximum an Zucker schon gebildet ist (HÄGGLUND).

Schon A. MITSCHERLICH nahm 1891 das *D. R. P.* 72161 auf die Gewinnung von Spiritus aus der Sulfitablauge. LINDSEY und TOLLENS (a. a. O.), MATHÉUS (*Papier-*

fabrikant **8**, 532 [1910]) und KRAUSE (*Chemische Ind.* **29**, 217 [1906]; *Papier-Ztg.* **32**, I, 1100 [1907]) untersuchten die Gärfähigkeit der Ablaugen verschiedener Zellstofffabriken, ohne aber ihre Laboratoriumsversuche ins Große zu übertragen. HOFER (*Allgem. Fischerei-Ztg.* **31**, Nr. 4 [1906]) fand ein einfaches Neutralisations- und Gärungsverfahren, das mit einigen Abänderungen noch heute angewendet wird. Aber in dem holzreichen Schweden wurde zuerst die industrielle Spritgewinnung aus Sulfitablauge ins Werk gesetzt. Die erste Fabrik wurde auf Anregung des Großindustriellen LJUNDBERG in Skutskär errichtet, wobei ein von G. ECKSTRÖM ausgearbeitetes Verfahren benutzt wurde. Ungefähr gleichzeitig und unabhängig hat H. WALLIN nach einem in Schweden patentierten Verfahren (26825 [1907]) eine Versuchsanlage in Köpmanholmen angelegt. Beide Unternehmungen einigten sich in der AKTIEBOLAGET ETHYL, die dann zunächst zwei neue Fabriken in Kvarnsveden und Bergvik errichtete. Letztere Fabrik, für eine Jahresproduktion von 1,2 Million. *l* berechnet, arbeitete anfangs sehr unwirtschaftlich, konnte aber später alle Schwierigkeiten überwinden. Während des Weltkrieges wurde von der ETHYL-Gesellschaft eine ganze Reihe von Fabriken angelegt bzw. geplant, 21 in Schweden, 11 in Deutschland, 6 in Finnland, je 2 in Norwegen und in den Vereinigten Staaten (*Chem.-Ztg.* **45**, 420 [1920]); doch sind viele von ihnen nicht in Betrieb gekommen. Auch in der Schweiz und in der Tschechoslowakei wurden Fabriken gebaut. In Deutschland mußten erst steuertechnische und sonstige gesetzliche Hindernisse beseitigt werden, ehe die Spritfabrikation in Gang kommen konnte. In den Vereinigten Staaten waren die Aussichten nicht günstig, da die Gesetzgebung jedem Alkoholgewerbe prinzipiell feindlich gegenüberstand.

Bevor die heiße Sulfitablauge der Vergärung unterworfen werden kann, muß sie neutralisiert werden. Hierzu bedient man sich des Kalkes, der frisch gelöscht sein soll und zusammen mit Calciumcarbonat — feinst gepulvertem Kalkstein — angewendet wird. Alkalische Reaktion ist unbedingt zu vermeiden, da die Dextrose durch Kalk sehr leicht zerstört wird. Das Calciumcarbonat bewirkt, daß keine Trübung der Lauge bestehen bleibt; denn für das Wachstum der Hefe und für die Vergärung muß die Lauge absolut blank und klar sein. Man verfährt so, daß man die Lauge in hohe, etwa 100 m^3 fassende Türme aus armiertem Beton einpumpt und, während man von unten Luft durch einen Kompressor eintreibt, zunächst die erforderliche Menge gelöschten Kalk (etwa 300 *kg*) zugibt, dann nach Verlauf von $^1/_2{}^h$ das Kalksteinmehl. Von Zeit zu Zeit wird die Acidität der Flüssigkeit mit $^n/_{10}$-Natronlauge gegen Phenolphthalein geprüft. Nach 4—5^h ist die Neutralisierung gewöhnlich beendet. Dann läßt man die Flüssigkeit einige Stunden stehen. Der abgesetzte Schlamm wird zweckmäßig mehrere Male verwendet, um seinen Gehalt an Calciumcarbonat möglichst auszunutzen. Die neutralisierte Lauge wird dann in Bassins abgezogen, in denen sie sich im Laufe einiger Stunden völlig klärt. Man läßt sie jetzt über ein luftgekühltes Gradierwerk laufen, was den Vorteil hat, daß dabei erhebliche Mengen von Wasser verdampfen und also eine Erhöhung der Zuckerkonzentration eintritt, oder kühlt sie mittels eines Wasserkühlers, bestehend aus Serien von Kühlelementen, was den Vorteil hat, daß man die Gärungstemperatur sehr genau einstellen kann. Eine Kombination beider Verfahren, der direkten und der indirekten Kühlung, ist am vorteilhaftesten.

Die Gärbottiche fassen meist nicht mehr als 100 m^3, sind aber auch in Größen bis zu 250 m^3 gebaut worden. Sie bestehen aus Holz oder Beton. Je größer sie sind, desto konstanter halten sie die Temperatur inne. Sie sind mit Kohlensäurewäschen zu versehen. Von großer Bedeutung ist die Wahl der Hefe. Die anzuwendende Rasse muß sehr widerstandsfähig sein. Es muß eine Reinhefe benutzt werden, welche die Forderungen an eine hochvergärende Brennereihefe erfüllt, und sie muß durch besondere Züchtung Resistenz gegen die ihr zunächst nicht zusagende Sulfitmaische gewonnen haben. Als Nährstoffe kann man das in den Brennereien übliche BAUERsche

Hefeextrakt zusetzen oder — was billiger ist — ein Gemisch von Ammonsulfat und Calciumphosphat. Die Reaktion der Maische soll schwach sauer sein, wobei es nicht auf die absolute Konzentration der Säuren, sondern auf den Gehalt an Wasserstoffionen in der Lösung ankommt. Das Gärmaterial darf nicht einem zu Ende vergorenen Bottich entnommen werden, um einen neuen zu impfen, weil die Hefe an Gärtätigkeit einbüßt, wenn sie längere Zeit mit vergorener Lauge in Berührung war. Sie darf ferner für die Hauptgärung erst dann entnommen werden, wenn ihre Entwicklung zum Abschluß gekommen ist. Lüftung der Maische ist nicht erforderlich. Der vorhandene, bei der Neutralisation zugeführte Sauerstoff reicht für das Wachstum und die Vermehrung der Hefe aus. Man würde durch erneute Lüftung nur die Alkoholausbeute herabsetzen. Während der Gärung wird die Lauge immer heller, weil die bei der Neutralisation entstandenen dunklen Oxydationsprodukte reduziert werden. Die Temperatur wird bei Beginn der Gärung auf 29—30^{0} eingestellt. Sie ist am Schluß der Gärung — nach 70—80^{h} — auf 28—29^{0} gesunken. Wie bei der Gärung im allgemeinen, kann man auch bei der Sulfitbrennerei eine Vorgärung, gekennzeichnet durch geringe Entwicklung von Kohlendioxyd und kräftige Hefesprossung, eine Hauptgärung mit kräftiger Kohlendioxydentwicklung und relativ starkem Schäumen, die 1—2 Tage dauert, und eine Nachgärung, in der beide Erscheinungen nachlassen, unterscheiden. Die Gärgeschwindigkeit ist während der ganzen Zeit ziemlich konstant. Der durchschnittliche Gehalt der Lauge an Alkohol beträgt 1 *Vol.-%*; er kann bis auf 1,4 *Vol.-%* steigen. Der Alkoholgehalt hängt hauptsächlich von der Sulfitkochung ab, ferner von der Neutralisation und von der Gärführung. Scharfe Überwachung des Betriebes ist notwendig.

Zur Destillation der Maische wird neben dem Apparat von Gebr. Avenarius, Berlin, der kontinuierlich arbeitende Destillier-Rektifizier-Apparat der Maschinenbau-Akt.-Ges. Golzern-Grimma angewendet. In letzterem wird der größte Teil der Vorlaufprodukte und ein Teil der Nachlaufprodukte bereits vor der eigentlichen Rektifikation abgeschieden.

Der erhaltene Rohsprit hat je nach der Art des Destillierapparates eine wechselnde chemische Zusammensetzung, wie aus nachstehenden 3 Analysen hervorgeht:

	I *Gew.-%*	II *Gew.-%*	III *Gew.-%*
Gradstärke	94,2	94,0	94,5
Methylalkohol	3,2	0,8	0,35
Acetaldehyd	0,35	1,0	0,00
Fuselöl	0,24	0,7	0,10
Entfärbungsgeschwindigkeit nach Barbet, 10 cm^3 Sprit + 0,4 cm^3 0,05%ige Permanganatlösung		Sekunden	
	30	sofort	40
Geruch	schwach	stechend	schwach
Farbe	farblos	gelblich	farblos

Aceton und Säure waren nur in Spuren vorhanden; Furfurol und Cymol konnten nicht nachgewiesen werden. Das wesentliche Unterscheidungsmerkmal von gewöhnlichen Rohspritsorten ist der Methylalkohol, der in diesen nicht vorkommt. Nach Bergström entstehen 7 *kg* Methylalkohol pro 1 *t* Zellstoff bei der Kochung. Aus den Abgasen der Kocher können 2,2 *kg* erhalten werden. Bei der Neutralisation und Lüftung der Ablauge geht ein weiterer Teil in Verlust. Der Aldehydgehalt ist relativ hoch. Bei der Sulfitgärung entsteht Aldehyd stets, u. zw. in schwankender Menge, besonders reichlich aus Ablaugen, die schwer zu neutralisieren waren. Die Anwesenheit von Sulfit begünstigt seine Bildung, da es ihn abfängt (vgl. Neuberg, *Biochem. Ztschr.* **78**, 238 [1917]; **96**, 175 [1919]). Im Vorlauf des Rohsprits (etwa 5% der gesamten Spritmenge) häuft sich der Aldehyd neben Methylalkohol an. Im Nachlauf findet sich das Fuselöl, in dem in rohen Zahlen etwa 28% Propylalkohol, 9,6 Isobutylalkohol, 6,5 Butylalkohol und etwa 27% Amylalkohole enthalten sind. Das Fuselöl ist weniger wert als Kartoffel- oder Kornfuselöl, weil letztere

reicher an den wertvollen Bestandteilen, dem Isobutyl- und Amylalkohol, sind. Die Ausbeute an Fuselöl hängt ganz von der Menge des zugesetzten Hefeextrakts u. s. w. ab, da es bekanntlich ein Spaltungsprodukt von Eiweißkörpern ist (s. Amylalkohol, Bd. I, 456), die sich in der Ablauge nur in sehr kleinen Mengen finden. Unter günstigen Verhältnissen kann man 1% der Spritmenge als Fuselöl erhalten. Schließlich findet sich im Nachlauf des Sulfitspiritus etwas Borneol. Da im Sulfitspiritus erhebliche Mengen Methylalkohol vorkommen können — 0,8% und mehr, —, ist er für Konsumzwecke direkt nicht geeignet. Es gelingt aber, seinen Gehalt an diesem schädlichen Bestandteil durch Verwendung des GOLZERN-GRIMMAschen Rektifizierapparats erheblich herabzudrücken. Durch Destillation mit Benzol (s. Bd. I, 734) kann man den Methylalkohol völlig entfernen.

Die Kosten der Sulfitspriterzeugung werden hauptsächlich durch den Dampfverbrauch bedingt. Die geringe Konzentration des Zuckers in der Ablauge verursacht, daß die Fabrikanlage, namentlich die Neutralisations- und Gärungsapparatur, im Vergleich zu den umgesetzten Zuckermengen sehr umfangreich wird. Auch der Dampfverbrauch für die Destillation ist infolge der Verdünnung pro 1 *l* sehr groß. Dennoch ist der Sulfitspiritus der billigste bis jetzt erzeugte Alkohol.

In Schweden produzierten an Sulfitsprit:

	Fabriken	Million. *l*		Fabriken	Million. *l*
1911/12	3	2,15	1916/17	4	2,47
1912/13	3	2,15	1917/18	9	3,32
1913/14	3	1,90	1918/19	15	5,95
1914/15	3	2,40	1919/20	21	5,84
1915/16	3	2,50	1920/21	21	7,23

Von da ab sank die Menge des erzeugten Sprits beträchtlich. 1924 betrug sie nur noch 3,2 Million. *l* (G. SCHMÖLDERS, *Papierfabrikant* 1925, H. 43).

In Deutschland wurden verarbeitet:

	Ablauge (1000 *hl*)	Erhalten Alkohol (*hl*)
1919/20	1626	18 394
1920/21	4202	66 451
1921/22	14 340	110 603
1922/23	17 578	147 281
1923/24	18 408	186 591
1924/25	22 222	200 000
1925/26	—	203 344

An der Erzeugung sind z. Z. etwa 17 Sulfitbrennereien beteiligt. Wie aus den Zahlen hervorgeht, werden im Durchschnitt aus 1 m^3 Sulfitablauge etwa 10 *l* 100%iger Äthylalkohol erhalten. Da nach HÄGGLUND (s. Literatur) pro 1 *t* Sulfitzellstoff unter Berücksichtigung der Verluste etwa 3,27 m^3 Maische anfallen, so könnten in Deutschland bei einer Produktion von etwa 800 000 *t* Sulfitzellstoff ungefähr 25,2 Million. *l* Alkohol erzeugt werden. *G. Cohn.*

3. *Erzeugung von Alkohol aus Torf.*

Torf enthält relativ wenig reine Cellulose, aber beträchtliche Mengen von Polysacchariden. Schließt man ihn mit starker Schwefelsäure auf und verkocht die verdünnte Lösung, so läßt die Reduktion mit FEHLINGscher Lösung 45—55% der angewendeten Trockensubstanz an Zucker, als Glucose berechnet, erkennen. 11—14% davon sind Pentosane; vom Rest sind etwa $^2/_3$ vergärbar. Der Aufschluß mit verdünnter Säure ergibt wesentlich geringere Ausbeuten. V. FEILITZEN (Dissertation, Göttingen 1897) erhielt aus 100 Tl. wasser- und aschefreier Substanz bis zu 6,79% Alkohol, bei der Vergärung des Zuckers, den er durch Erhitzen von Torf mit 10 Tl. 1%iger Schwefelsäure gewonnen hatte; ECKSTRAND erhielt aus 100 *kg* trockenem Torf 6,5 *l* Alkohol. Zum Aufschluß des Torfes empfiehlt die „ORIGO", Brüssel, in ihrem *D. R. P.* 204 058 100 *kg* Torf mit 550 *l* Wasser und 6 *kg* Schwefelsäure (53° *Bé*) 40′ unter einem Druck von 3 *Atm.* zu erhitzen. Neuere Versuche über die Spritgewinnung aus Torf rühren von A. MOSER und P. V. PETZOLD (*D. R. P.* 396 380) her. Ihr Verfahren ist dadurch charakterisiert, daß sie nicht unter Druck, sondern in offenen Gefäßen arbeiten, die Temperatur von 100° also nicht nennenswert überschreiten. Sie verwenden nun so viel Schwefelsäure, daß der Gesamtgehalt der Mischung $^1/_2$ normal ist, rühren das Gemisch während des Kochens, das 4—5^h dauert, mechanisch um und benutzen die abgezogene Lösung noch 4—5mal zur Behandlung von frischem Torf. Dann wird die Lösung mit Kalk oder Kreide neutralisiert und in üblicher Weise vergoren, was 60—70^h beansprucht. Man erhält aus 1000 *kg* entwässertem Torf 50—60 *l* Alkohol. Den ausgepreßten Torf kann man auf Briketts verarbeiten. 100 *kg* Torf geben 60 *kg* Briketts mit

12% Feuchtigkeit und einem Heizwert von 4400–4700 *Cal.* (A. E. MOSER, *Chem. Ztrlbl.* **1923**, IV, 466; E. v. PETZOLD, daselbst **1923**, II, 1035). Die Versuche sind zwar in ziemlich großem Maßstabe gemacht worden, aber eine industrielle Ausbeutung ist anscheinend noch nicht in die Wege geleitet worden (s. auch P. P. BUDNIKOFF und A. J. SWORYKIN, *Ztschr. angew. Chem.* **35**, 677 [1922]).

Literatur: F. BERGIUS, *Ztschr. angew. Chem.* **39**, 1202 [1926]. – FOTH, Die Gewinnung von Spiritus aus Holzabfällen und Sulfitlaugen (als Manuskript gedruckt). – E. HÄGGLUND, Die Hydrolyse der Cellulose und des Holzes. Stuttgart 1916 (hier reichliche Literaturangaben); Die Sulfitablauge und ihre Verarbeitung auf Alkohol. Braunschweig 1921; Die Verzuckerung von Holzabfällen. *Papierfabrikant* **25**, H. 4 [1927]. – W. ORMANDY, Zucker aus Holz. *Ztschr. angew. Chem.* **39** 1270 [1926]; *Chem. Apparatur* **14**, 17 [1927]. – E. GIROD, La préparation de l'alcool par la voie chimique. *Rev. Chim. ind.* **1925**, 206 u. s. w. *G. Cohn.*

V. Synthetischer Alkohol.

1. Darstellung von Alkohol aus Acetylen.

Die Gewinnung des Alkohols aus Acetylen erfordert 2 Operationen. In der ersten wird Acetylen durch Anlagerung von Wasser in Acetaldehyd übergeführt, in der zweiten der erhaltene Aldehyd zu Alkohol reduziert:

$$CH \vdots CH + H_2O = CH_3 \cdot CHO. \qquad CH_3 \cdot CHO + H_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH + 360\ Cal.$$

Die Überführung von Acetylen (s. d.) in Acetaldehyd ist bereits Bd. **I**, 95, ausführlich beschrieben worden.

Die Reduktion des Aldehyds zu Alkohol erfolgt nach einem im wesentlichen von P. SABATIER und J. B. SENDERENS (*Compt. rend. Acad. Sciences* **137**, 301 [1903]) angegebenen Verfahren durch Behandlung mit Wasserstoff bei Gegenwart von fein verteiltem Nickel als Katalysator. Die Ausarbeitung der Einzelheiten verdankt man dem ELEKTRIZITÄTSWERK LONZA A. G., Basel (*Schw. P.* 74129, *Norw. P.* 30326 und zahlreiche andere).

Aldehyddampf wird mit einem großen Überschuß von Wasserstoff (mindestens 1:8) über fein verteiltes Nickel geleitet. Zur Herstellung des Katalyten tränkt man Schamottestückchen mit Nickelnitratlösung (50 *g Ni*/*l*), trocknet und röstet sie und reduziert das entstandene Oxyd mit H_2 bei 300–360°. Flaut der Katalyt in seiner Wirksamkeit ab, so kann man ihn meist durch starke Erwärmung wieder aktiver machen, indem man dem H_2 viel O_2 zugibt; schließlich, wenn auch erst nach Monaten, muß man ihn durch Auflösung des *Ni* wieder völlig erneuern. Frischer Katalyt wirkt sehr energisch; man kann pro 1 *l* Katalytkörner und Tag 4–5 *kg* Alkohol bekommen. Doch schon nach wenigen Stunden hat sich eine stabilere Aktivität eingestellt, die bei richtiger Behandlung viele Monate konstant bleibt. Man belastet den Katalyten so, daß etwa 1 *kg* Alkohol pro 1 *l* und Tag entsteht. In dieser normalen Periode muß man den Katalyten sehr sorgfältig auf 160–170° halten. Bei zu niedriger Temperatur ist die Ausbeute zu gering, oberhalb 180° wird die Zersetzung des Aldehydes lebhaft und gibt *CO*, dieses aber ist ein ausgesprochenes Katalytgift, das, wenn es auch nur zu wenigen Zehntelprozent in den Reaktionsgasen ist, den Katalyten schnell lähmt. Das verrät sich sofort durch einen hohen Gehalt des gewonnenen Alkohols an Aldehyd und an Äther. Eine Zugabe von einigen Prozent Sauerstoff verhindert die Bildung des *CO* bis auf einen kleinen, kaum mehr schädlichen Betrag, wobei allerdings auch die Temperatur eine Rolle spielt.

Da für eine durch Katalyten beschleunigte Reaktion mit positiver Wärmetönung eine Außenkühlung wirkungslos oder geradezu schädlich sein muß, geschieht die Abführung der Wärme durch einen großen Wasserstoffüberschuß, der noch den Vorteil bietet, daß er bei der Kondensation die Mitabscheidung des unreduziert gebliebenen Aldehydes verringert. Schichtdicken des Katalyten von mehr als 8–10 *cm* sind wertlos, geringere Schichten gestatten keine vollständige Ausnutzung der Apparatur; man muß dann mit der Gasgeschwindigkeit zurückhalten, da sonst der Katalyt zu heiß wird.

Das Hauptgas zieht vom Reaktionsapparat zu den Kühlern, wo der Alkohol kondensiert wird, und entläßt dann einige Prozent als Abgas, um keine Anhäufung der Verunreinigungen N_2, CO_2 u. s. w. aufkommen zu lassen. Es empfängt darauf den frischen Wasserstoff und den, wie oben begründet, erforderlichen Sauerstoff, wird auf 80° erwärmt, nimmt darauf die bestimmte Menge Aldehyd auf und kehrt zum Reaktionsapparat zurück. Dieser läßt sich nach verschiedenen Prinzipien konstruieren, muß aber so sein, daß das Gas eine möglichst flächengroße Schicht von nicht mehr als 10 *cm* Schichtdicke gleichmäßig durchstreicht. Die Sauerstoffmenge beträgt etwa $^1/_{20}$ der Wasserstoffmenge, weshalb die *H*-Ausbeute nur etwa 70% beträgt, während der Aldehyd zu 95% umgesetzt wird. Auf die Qualität des Produktes kann man durch die Betriebsführung stark einwirken, z. B. eine zu starke Mitabscheidung unverbrauchten Aldehydes durch nicht zu niedrige Temperatur der Kondensation vermeiden; man kann das Kondensat leicht auf etwa 0,05—0,1% Aldehyd halten, den Gehalt an Äther auf 0,3—0,6%, letzteren aber auch durch Abstellung der Sauerstoffzufuhr auf 15% und mehr erhöhen. Durch sorgfältige Destillation erhält man sehr guten Industriefeinsprit mit etwa 0,01% Aldehyd und chemisch nicht mehr nachweisbaren Äthermengen. Es bleibt aber soviel Äther, daß das Produkt nicht trinkbar ist, wenigstens nicht im Dauerbetrieb.

Als Katalysator kann man auch fein verteiltes Kupfer, erhalten durch Reduktion bei niedriger Temperatur (200—250°), verwenden (*BASF, D. R. P.* 350 048). Auch die Reduktion des Aldehyds auf elektrochemischem Wege liefert nahezu quantitative Ausbeuten (*Griesheim, D. R. P.* 328 342; P. PASCAL, *Schw. P.* 88188; s. auch PASCAL, Mémorial des Poudres **22**, 1 [1927]; *Chem. Ztrbl.* **1927**, I, 1524).

Einige Daten für die viel umstrittene Frage, ob die Herstellung von Äthylalkohol über Calciumcarbid vom volkswirtschaftlichen Gesichtspunkt vernünftig ist, mögen schon hier Platz finden; die Frage wird im Kapitel Calciumcarbid noch ausführlich besprochen werden.

Deutschland verbrauchte 1913 etwa 300 000 *t* Alkohol, die fast nur aus Cerealien hergestellt wurden, während heute die aus diesen Rohmaterialien gewonnenen Alkoholmengen nur etwa die Hälfte betragen (s. S. 743) und fernerhin etwa 10% des erzeugten Alkohols aus Sulfitablauge gewonnen werden. Andere Alkoholquellen, die in Deutschland noch nicht ausgenutzt werden, könnten sein: das Äthylen und das Acetylen. Im Jahre 1913 erzeugte Deutschland 32 Million. *t* Koks/Jahr, deren 2% Äthylen enthaltende Abgase etwa 7 *kg* Alkohol pro 1 *t* Koks liefern, d. h. eine Erzeugungsmöglichkeit von 200 000 *t* Alkohol/Jahr, also etwa den heutigen Bedarf, bieten könnte.

An Carbid würde man für die gesamten 300 000 *t* etwa 750 000 *t* brauchen, wofür 600 000 *t* Kohlen nötig wären, also 2% der Erzeugung. Einen Vergleich mit dem Bedarf an Cerealien liefert folgende Tabelle, die auch die für die Umwandlung nötigen Kohlenmengen enthält (Kraft-, Dampfbedarf u. s. w.).

Rohstoffe	Verbrauch für 1 *t* Alkohol			
	Rohstoff *t*	Kohle *t*	*kWh*	m^3 H_2
CaC_2	2,5	0,5	10^7	650
Äthylen	1,0	0,5	—	—
Kartoffeln	12,0	2,5	—	—
Getreide	4,5	2,0	—	—
Zuckerrüben	15,0	1,0	—	—

Über die Herstellungskosten des synthetischen Alkohols aus Carbid kann man sich aus folgender Zusammenstellung ein ungefähres Bild machen:

1 *t* Carbid braucht 700 *kg* Kohle, 1000 *kg* Kalk, 20 *kg* Elektroden, 4000 *kWh*, 20 M. für Löhne, Gehälter, Steuern, Generalunkosten, Versicherungen, Unterhalt, Laboratorium, Kleinmaterial.

1 *t* Acetylen braucht 3,1 *t* Carbid, 20 M. für Löhne und Zubehör wie oben.

1 *t* Aldehyd braucht 622 *kg* Acetylen, 2,5 *t* Dampf, 700 *kWh* Kraft, 25 M. für Löhne und Zubehör.

1 *t* Alkohol braucht 1000 *kg* Acetaldehyd, 650 m^3 H_2, 1,2 *t* Dampf, 30 M. Löhne und Zubehör.

Die ELEKTRIZITÄTSWERKE LONZA A. G., Basel, hatten während des Krieges (1917) in Visp (Wallis) eine Anlage für 7500 *t* Alkohol, 100%ig, eingerichtet. Die Angaben, die man darüber in der Literatur (*Chem.-Ztg.* **41**, 272, 352 [1917]) vorfindet, decken sich, was Materialverbrauch anbelangt, ungefähr mit obigen Zahlen. Legt man für Acetaldehyd, aus Carbid gewonnen, einen ungefähren Preis von 300 M. pro 1 *t* zugrunde, setzt 8 Pf. für 1 m^3 H_2, 1 Pf. für die *kWh* ein, so kommt man mit Dampfverbrauch, Kleinmaterial und Löhnen auf etwa 380 M./*t* Alkohol, wozu noch etwa 15 M. an Unkosten kommen. Der Preis ist natürlich sehr stark vom Kohlenpreis abhängig, der während des Krieges in der Schweiz zeitweise auf fast das 10fache des Vorkriegspreises stieg. Die Schweizer Monopolverwaltung setzte 1917 den Übernahmepreis für 1 *t* Industriesprit auf 430 M. fest, bei einem Kohlenpreis von 36 M./*t*. Da aber die Monopolverwaltung später Alkohol, der von tropischen Lagern in großen Mengen auf den Markt geworfen wurde, zu verhältnismäßig billigem Preis einkaufen konnte, so mußte 1919 die LONZA den Betrieb wieder einstellen.

In Deutschland hat die *BASF* Carbidsprit in größerem Maßstabe hergestellt, ferner die DR. ALEXANDER WACKER-GES. in Burghausen. Insgesamt wurden in Deutschland 1919/20 909 *t*, 1920/21 1619 *t*, 1921/22 2577 *t* und 1923/24 3241 *t* fabriziert. Dann erlosch auch hier die Fabrikation, die offensichtlich mit dem Gärungsalkohol bei jetzigen Kohlenpreisen nicht konkurrenzfähig ist.

Danneel.

2. *Darstellung von Alkohol aus Äthylen.*

Die Bildung von Alkohol aus Äthylen, schon von HENNET, einem Mitarbeiter FARADAYS (1825—1828), beobachtet und von BERTHELOT (1855) (*Compt. rend. Acad. Sciences* **40**, 102; *Ann. Chim.* [3] **43**, 385) systematisch untersucht, ist im Prinzip ein sehr einfacher Prozeß. Aus Äthylen und *konz.* Schwefelsäure entsteht Äthylschwefelsäure: $C_2H_4 + H_2SO_4 = C_2H_5 \cdot O \cdot SO_3H$. Diese wird beim Erhitzen mit Wasser zu Alkohol und Schwefelsäure verseift: $C_2H_5 \cdot O \cdot SO_3H + H_2O = C_2H_5 \cdot OH + H_2SO_4$. P. FRITZSCHE (*Chemische Ind.* **20**, 266 [1897]; **35**, 637 [1912]) hat dann die günstigsten Bedingungen für die Ausführung des Verfahrens ermittelt: 100 *kg* heiße *konz.* Schwefelsäure absorbieren 14 *kg* Äthylen, aus denen man 18 *kg* 100%igen Alkohol gewinnen kann. An der großen Säuremenge, die der Prozeß erforderte (450 *kg* für 1 *hl* Alkohol), scheiterte die praktische Ausführung im großen. In der Tat begegnet sie Schwierigkeiten materieller und ökonomischer Natur, so daß sie z. Z. nur unter besonders günstigen Verhältnissen möglich ist.

Die Hauptschwierigkeit ist in dem Umstand begründet, daß man kein reines Äthylen zur Verfügung hat. Zwar ist es angängig, Acetylen durch Hydrierung in Äthylen (s. d.) überzuführen; doch ist es rationeller, Acetylen über Acetaldehyd in Alkohol zu verwandeln (s. o.). So ist man also darauf angewiesen, als Ausgangsmaterial Koksofengase, die durchschnittlich 2—3% Äthylen enthalten, oder Leuchtgas mit etwa 4% Äthylengehalt zu verarbeiten. Amerikanisches Ölgas mit 15—16, manchmal sogar 19,5—22,5% Äthylen, kommt für die Synthese von Alkohol nicht in Frage, weil es für andere Zwecke besser verwendet werden kann. Die starke Verdünnung, in der das Äthylen im Kokerei- und Leuchtgas vorliegt, erschwert seine Absorption durch die Schwefelsäure, so daß man zunächst eine Konzentrierung des Äthylens anstreben muß. Ferner sind die schweren Kohlenwasserstoffe, die das Äthylen im Steinkohlengas begleiten, ein Hindernis für die Absorption und müssen vorerst entfernt werden, so höhere Olefine, Benzol, Naphthalin, Cyclobutadien u. a. m. Schließlich ist sorgfältiges Trocknen des Gases nötig, weil die Schwefelsäure sonst durch die eintretende Verdünnung ihre Wirksamkeit rasch einbüßen würde. Es liegt auf der Hand, daß eine derartige Reinigung des zu verarbeitenden Gases die Wirtschaftlichkeit der Alkoholsynthese stark beeinträchtigen muß.

Durch gewisse Katalysatoren kann man die Aufnahmefähigkeit der Schwefelsäure für das Äthylen erhöhen, obschon sie stets weit von der Theorie entfernt bleibt, und außerdem den Absorptionsprozeß beschleunigen. Solche Katalysatoren sind Vanadin-, Wolfram-, Molybdän- und Uranverbindungen, ev. mit Quecksilber zusammen (LEBEAU, DAMIENS, *Compt. rend. Acad. Sciences* **156**, 557; *Bull. Soc. chim. France* [4] **13**, 560 [1913]; vgl. DE LOISY, *Compt. rend. Acad. Sciences* **170**, 50 [1920]), sowie Kupferoxydulverbindungen (DAMIENS, DE LOISY, PIETTE, *D. R. P.* 414913; *E. P.* 152494 [1919]; *F. P.* 547886, 556175 [1921]; DAMIENS, *Compt. rend. Acad. Sciences* **175**, 585 [1922]). Am besten aber wirkt Silbersulfat, u. zw. schon in Mengen von ½—1% (W. GLUUD und G. SCHNEIDER, *B.* **57**, 254 [1924]; *E. P.* 152495; *Ber. Ges. Kohlentechn. (Dortmund-Ewing)* **1923**, 210; **1925**, 507). Bei dessen Verwendung ist naturgemäß eine besonders sorgfältige Befreiung des Gases von silberfällenden Verunreinigungen (Schwefelverbindungen, Acetylen) unbedingtes Erfordernis. Die Wiedergewinnung des Silbers durch direkte Elektrolyse der Äthylschwefelsäure macht aber keine Schwierigkeit. Durch energisches Rühren, durch Temperatur- und Drucksteigerung hat man es in der Hand, die Absorptionskraft der Schwefelsäure zu steigern (*F. P.* 552651 [1922]; 583258 [1924]).

Man kann dem Steinkohlengase die schweren Kohlenwasserstoffe durch Waschen mit „Waschöl“ (Solventnaphtha u. s. w.), das keine nennenswerte Menge Äthylen löst, entziehen und es dann weiter durch eine Vorbehandlung mit *konz.* Schwefelsäure reinigen, um es darauf zu trocknen. Genaue und detaillierte Angaben hierüber bei W. GLUUD, K. KELLER und G. SCHNEIDER, *Ber. Ges. Kohlentechn. (Dortmund-Ewing)* **1923**, 224; **2**, 5; *Gas und Wasserfach* **70**, 97. Dann hat man aber einen zwiefachen Verbrauch an Schwefelsäure. Die Notwendigkeit, die riesigen Mengen abfallender Schwefelsäure nutzbringend zu verwerten, ist außer der schwierigen Reinigung des Gases das Haupthindernis für die wirtschaftliche Ausbeutung der Koksofengase für die Alkoholsynthese. Dazu kommt, daß für die Verseifung der Äthylschwefelsäure nur solche Verfahren in Frage kommen, die die abgespaltene Schwefelsäure nicht zu verdünnt liefern. GLUUD, KELLER und SCHNEIDER (l. c.) rechnen mit einem Aufwand von 5 *kg* Schwefelsäure pro 1 *kg* Alkohol. Doch ist diese Ziffer zweifellos zu hoch gegriffen; denn in dem weiter unten beschriebenen praktisch durchgeführten Verfahren kommt man tatsächlich mit etwa 3 *kg* pro 1 *kg* Alkohol aus. Einen Teil der abfallenden Schwefelsäure kann man zur Fabrikation von Ammonsulfat verbrauchen, indem man sie an das Ammoniak des Gases bindet. Es bleibt dann noch ein Rest von Schwefelsäure (etwa 2,25 *kg* pro 1 *kg* Alkohol) übrig, für den man unter normalen Verhältnissen keine Verwendung hat.

Die COMPAGNIE DES MINES DE BÉTHUNE ist z. Z. das einzige Unternehmen, welches Alkohol aus Koksofengasen erzeugt (vgl. *F. P.* 550 988, 589 764, 590 733 [1924]). Die Gesellschaft stellt als Hauptprodukt Koks für metallurgische Zwecke dar und gewinnt in üblicher Weise Ammoniak, Benzolkohlenwasserstoffe u. s. w. als Nebenprodukt. Am wichtigsten ist aber, daß sie für den großen Überschuß an Schwefelsäure, der bei der Alkoholfabrikation abfällt, ausreichende Verwendung hat, weil sie gleichzeitig synthetisches Ammoniak fabriziert. Sie verbraucht also ihre Schwefelsäure restlos für die Herstellung von Ammonsulfat, indem sie teils das Ammoniak ihres Gases, teils das synthetische Ammoniak absättigt. Über das Verfahren der Gesellschaft hat ihr Direktor F. VALETTE Mitteilungen gemacht (*Chim. et Ind.* **13**, 718 [1925]; s. auch E. GIRARD, *Rev. Chim. ind.* **34**, 306, 341 [1925]; ferner ANCELET, Technique moderne **19**, 227 [1927]). Doch sind diese lückenhaft. Insbesondere fällt auf, daß über die Verwendung eines Katalysators bei der Absorption des Äthylens mit Schwefelsäure nichts gesagt wird.

Die Konzentrierung und Reinigung des Äthylens wird bei der BÉTHUNE-Gesellschaft dadurch bewirkt, daß man die Koksofengase einer fraktionierten Verflüssigung unterwirft. Durch Abkühlung auf -70° scheidet man die Benzolkohlenwasserstoffe ab, bei -140° unter mäßigem Druck dann das Äthylen. Dieses Verfahren, die Benzolkohlenwasserstoffe zu gewinnen, ist zwar doppelt so teuer als die übliche Methode, sie dem Gase durch Waschöle zu entziehen, liefert aber eine größere Ausbeute als das Waschverfahren, so daß die Kosten durch die Mehrausbeute zum Teil wettgemacht werden. Man erhält 7,5 *kg* Benzole pro 1 *t* Kohle, durch Waschen nur etwa 6 *kg*. Das erhaltene Äthylen ist dann etwa 20–30%ig. Ob es noch einer weiteren Reinigung unterworfen wird, ist nicht gesagt. Die Absorption des Äthylens erfolgt mit einem Gemisch von Schwefelsäure und schon gebildeter Äthylschwefelsäure, welches größere Absorptionskraft besitzt als reine Schwefelsäure (CARBID & CARBON CHEMICAL CORP., New York, *A. P.* 1 598 560), in einem einfach gebauten Apparat, der energisches Rühren und Einhalten einer günstigen Temperatur (40–50°) gestattet. Zur Absorption von 1 m^3 Äthylen, das 2 *kg* Alkohol liefert, verbraucht man in praxi 6 *kg* Schwefelsäure.

Die Verseifung der Äthylschwefelsäure kann nicht durch Einleiten von Dampf erfolgen, weil sich hierbei ein äußerst lästiger Schaum entwickelt. Wasserzusatz würde eine zu verdünnte Schwefelsäure liefern. Deshalb ist die BÉTHUNE-Gesellschaft dazu gekommen, durch Behandlung mit Ammoniak und Dampf die Äthylschwefelsäure zu verseifen, um so gleichzeitig Ammonsulfat zu erzeugen (*F. P.* 550 988 [1924]). Hierzu dient ein Kolonnenapparat (vgl. *F. P.* 589 764 [1924]), in dessen oberen Teil die Äthylschwefelsäure einfließt, während ihr von unten her, durch getrennte Leitungen eingeführt, Ammoniak und Wasserdampf entgegenströmen. Im oberen Teil des Kolonnenapparates entweicht der Alkohol, 30–60° stark. Er wird in üblicher Weise rektifiziert.

Zu dieser Alkoholsynthese vgl. noch A. THAN und W. BERTELSMANN, *Glückauf* **57**, 189, 221 [1921]. Das Verfahren wird vielleicht noch so vervollkommnet werden, daß man in großen Kokereien Alkohol als Nebenprodukt gewinnen wird, vorausgesetzt, daß man nicht vorzieht, das Äthylen auf Äthylenglykol (s. Bd. **I**, 754) zu verarbeiten. Lohnend scheint die von der BÉTHUNE-GES. angewendete Methode allerdings nur dadurch zu werden, daß man den in den Koksofengasen enthaltenen Wasserstoff (50%) gleichzeitig gewinnt und ihn auf Ammoniak verarbeitet (s. Ammoniaksynthese, Bd. **I**, 363). Z. Z. (*Chem. Ind.* **50**, 1352 [1927]) stellen die MINES DE BÉTHUNE täglich bereits 4 *t* Alkohol her, und die Ausbeute soll 10 *kg* Alkohol pro 1 *t* Kohle betragen.

Weiter sind Versuche gemacht worden, das Äthylen der Koksofengase nicht an Schwefelsäure, sondern an Chlorwasserstoff zu binden und das so gewonnene Äthylchlorid (s. d.) zu Alkohol zu verseifen. Das kann z. B. nach einem Verfahren der *BASF* (*D. R. P.* 413 447) geschehen: Man leitet das Äthylchlorid mit der 10fachen Menge Wasserdampf über aktive, mit 15% Zinksulfat präparierte und auf 250° erhitzte Kohle und erzielt so quantitative Ausbeuten an Alkohol, während Salzsäure als Nebenprodukt abfällt. Erwähnt sei schließlich, daß man die Bildung

des Äthylchlorids und seine Verseifung in einem Arbeitsgange erreichen kann, wenn man verflüssigtes Äthylen mit 4,3%iger Salzsäure bei 70—200 *Atm.* Druck auf 220° erhitzt (RÖCHLINGSCHE EISEN- UND STAHLWERKE AKT-GES., Völklingen a. d. Saar, *E. P.* 238900; *F. P.* 605988 [1925]). *G. Cohn.*

VI. Der Destillationsprozeß.

Die vergorene Maische, aus welchen Rohmaterialien sie auch immer hergestellt sein mag, enthält den Alkohol stets vermischt mit anderen Stoffen, von welchen er durch Destillation getrennt werden muß. Diese sind teils Bestandteile der Rohmaterialien, teils sind es Nebenprodukte der Gärung, teils Produkte der durch Bakterien oder sonstige Mikroorganismen hervorgerufenen Nebengärungen, teils Hefe selbst. Bei unvollständiger Gärung enthält die Maische auch noch Zucker und Dextrine. Die Trennung des Alkohols von der Maische kann man durch Destillation leicht erreichen, da sein *Kp* von 78,3° von dem des Wassers und dem der übrigen Bestandteile der Maische wesentlich verschieden ist. Doch läßt sich aus den niedrigprozentigen Maischen nicht ohne weiteres reiner Alkohol gewinnen, da Alkohol-Wasser-Gemische beim Sieden Alkohol-Wasser-Dämpfe entwickeln, deren Gehalt an Alkohol zwar größer ist als der Alkoholgehalt der erhitzten Flüssigkeit, aber doch immer noch mit Wasser gemischt ist. Die *Kp* derartiger Mischungen liegen zwischen denen des Alkohols und Wassers, u. zw. umso niedriger, je höher der Alkoholgehalt ist. Da bei der Destillation die zurückbleibende Flüssigkeit alkoholärmer wird, erhöht sich ihr *Kp*, und der Alkoholgehalt der Dämpfe wird immer geringer, bis die Maische alkoholfrei ist. Für den *Kp* der alkoholhaltigen Flüssigkeiten und den Alkoholgehalt der jeweiligen Dämpfe hat GRÖNING eine Tabelle ausgearbeitet, die von E. DÖNITZ für MAERCKERS „Brennereibetrieb" erweitert wurde. Diese gibt den *Kp* und den Alkoholgehalt der Dämpfe an, die einem bestimmten Alkoholgehalt der Kochflüssigkeiten entsprechen. Wie aus dieser Tabelle zu ersehen, enthält der Dampf einer Flüssigkeit mit einem Alkoholgehalte von 10 *Vol.-%* 57,2 *Vol.-%* Alkohol. Durch einmalige Destillation läßt sich jedoch nicht der ganze Alkoholgehalt mit einer Stärke von 57,2 *Vol.-%* gewinnen, da die zurückbleibende Flüssigkeit und die nachfolgenden Alkoholdämpfe fortwährend alkoholärmer werden, so daß das Gesamtdestillat, wenn die Maische vollkommen entgeistet ist, natürlich wesentlich alkoholärmer ist als das erste Destillat. Man muß daher, wenn man ein höher prozentiges Produkt erzielen will, das erste Destillat wiederholt destillieren. Nach MAERCKER-DELBRÜCK muß man eine Maische mit einem Alkoholgehalte von 11,3% 5mal destillieren, wenn man ein Destillat mit 83 *Gew.-%* erhalten will. Solange man noch nicht die modernen Destillierapparate kannte, war es daher nötig, das aus der Maische gewonnene Destillat wiederholt zu destillieren, wodurch gleichzeitig mit der Verstärkung auch eine Reinigung des Alkohols erzielt wurde.

Über die Prinzipien der Destillation und Rektifikation s. unter dem Stichwort „Destillation". An dieser Stelle sollen nur die in den einzelnen Betrieben der Spiritusindustrie gebräuchlichsten Apparate besprochen werden.

Man kann nun auf zwei verschiedene Weisen bei dem Destillationsprozeß eine allmähliche Verstärkung der Alkoholdämpfe erreichen, einmal durch Rektifikation und dann durch Dephlegmation.

Bei der Rektifikation werden die zu entgeistenden Flüssigkeiten in übereinanderliegenden Böden durch von unten einströmenden Dampf zum Sieden gebracht. Hierbei findet von Boden zu Boden eine allmähliche Steigerung des Alkoholgehaltes der Dämpfe statt, während der *Kp.* der Kochflüssigkeiten gleichmäßig zurückgeht.

Bei der Dephlegmation werden die Alkoholdämpfe an gekühlten Flächen vorbeigeleitet, wobei eine ständige Kondensation der hochsiedenden, alkoholarmen

Dämpfe stattfindet, die in tropfbarer Form zurückfließen, während die niedrigsiedenden, alkoholreichen Dämpfe aus dem Apparat zwecks endgültiger Verdichtung weitergeleitet werden.

GRÖNINGS Tafel, erweitert durch DÖNITZ.

Siedetemperatur	Alkoholgehalt				Siedetemperatur	Alkoholgehalt			
	der Flüssigkeit		des Dampfes			der Flüssigkeit		des Dampfes	
Grade	*Vol.-%*	*Gew.-%*	*Vol.-%*	*Gew.-%*	Grade	*Vol.-%*	*Gew.-%*	*Vol.-%*	*Gew.-%*
99,0	1,0	0,8	13,0	10,5	83,3	46,0	38,8	84,1	78,4
98,2	2,0	1,6	28,6	23,5	83,1	47,0	39,7	84,3	78,7
97,4	3,0	2,4	35,0	29,0	83,0	48,0	40,7	84,6	79,0
96,6	4,0	3,2	39,9	33,3	82,9	49,0	41,6	84,8	79,3
95,9	5,0	4,0	43,4	36,5	82,8	50,0	42,5	85,1	79,6
95,2	6,0	4,8	46,7	39,5	82,7	51,0	43,5	85,3	79,9
94,5	7,0	5,6	49,8	42,3	82,6	52,0	44,4	85,5	80,2
93,9	8,0	6,4	52,3	44,7	82,5	53,0	45,4	85,7	80,4
93,3	9,0	7,2	54,5	46,8	82,4	54,0	46,3	86,0	80,7
92,6	10,0	8,0	57,2	49,4	82,3	55,0	47,3	86,2	81,0
92,1	11,0	8,9	59,0	51,2	82,1	56,0	48,3	86,4	81,2
91,5	12,0	9,7	60,8	53,0	82,0	57,0	49,2	86,6	81,5
91,1	13,0	10,5	62,4	54,6	81,9	58,0	50,2	86,9	81,8
90,6	14,0	11,3	64,0	56,2	81,8	59,0	51,2	87,1	82,0
90,2	15,0	12,2	65,4	57,7	81,7	60,0	52,2	87,3	82,3
89,7	16,0	13,0	66,8	59,1	81,6	61,0	53,2	87,5	82,5
89,3	17,0	13,8	68,0	60,4	81,5	62,0	54,2	87,6	82,7
89,0	18,0	14,6	69,2	61,6	81,4	63,0	55,2	87,8	83,0
88,6	19,0	15,4	70,3	62,8	81,3	64,0	56,2	88,0	83,2
88,3	20,0	16,3	71,3	63,9	81,2	65,0	57,3	88,2	83,4
87,9	21,0	17,1	72,1	64,8	81,2	66,0	58,3	88,3	83,6
87,7	22,0	17,9	73,0	65,7	81,1	67,0	59,3	88,5	83,8
87,4	23,0	18,8	73,7	66,5	81,0	68,0	60,4	88,6	84,0
87,1	24,0	19,6	74,4	67,3	80,9	69,0	61,4	88,8	84,2
86,9	25,0	20,5	75,1	68,1	80,8	70,0	62,5	89,0	84,4
86,6	26,0	21,3	75,8	68,8	80,7	71,0	63,6	89,1	84,6
86,4	27,0	22,1	76,4	69,5	80,6	72,0	64,6	89,3	84,8
86,2	28,0	23,0	77,0	70,2	80,5	73,0	65,7	89,4	85,0
86,0	29,0	23,8	77,6	70,8	80,5	74,0	66,8	89,6	85,2
85,7	30,0	24,7	78,1	71,4	80,4	75,0	67,9	89,8	85,5
85,5	31,0	25,6	78,7	72,1	80,3	76,0	69,0	90,0	85,7
85,3	32,0	26,4	79,2	72,7	80,2	77,0	70,2	90,1	85,9
85,1	33,0	27,3	79,7	73,2	80,1	78,0	71,3	90,3	86,1
85,0	34,0	28,1	80,1	73,7	80,0	79,0	72,5	90,4	86,3
84,8	35,0	29,0	80,5	74,1	79,9	80,0	73,6	90,6	86,6
84,7	36,0	29,9	80,9	74,6	79,8	81,0	74,8	90,8	86,8
84,5	37,0	30,7	81,2	75,0	79,7	82,0	75,9	91,0	87,0
84,4	38,0	31,6	81,6	75,5	79,7	83,0	77,1	91,1	87,2
84,2	39,0	32,5	82,0	75,9	79,6	84,0	78,3	91,3	87,4
84,1	40,0	33,4	82,3	76,3	79,5	85,0	79,5	91,5	87,7
83,9	41,0	34,3	82,7	76,7	79,4	86,0	80,7	91,6	87,9
83,8	42,0	35,2	83,0	77,1	79,3	87,0	82,0	91,8	88,1
83,7	43,0	36,1	83,4	77,4	79,2	88,0	83,2	92,1	88,5
83,5	44,0	37,0	83,6	77,8	79,2	89,0	84,5	92,3	88,8
83,4	45,0	37,9	83,8	78,1	79,1	90,0	85,8	92,6	89,2

Diese berechneten Zahlen zeigen nach SOREL (*Compt. rend. Acad. Sciences* **116**, 693 [1893]) einige Abweichungen von den in der Praxis erhaltenen, namentlich bei den Flüssigkeiten mit niedrigem Alkoholgehalt.

Auf diesen beiden, in einer gegenseitigen Wechselwirkung stehenden Prozessen beruht im wesentlichen das Prinzip der modernen Destillation.

Die ältesten Destillierapparate bestanden vorwiegend aus 2 Apparatelementen, aus der Blase und dem Kühler. Die zu entgeistende Maische wurde in der Blase durch direkte Feuerung zum Sieden erhitzt. Die entwickelten Alkoholdämpfe wurden durch eine Schlange geleitet, die sich in einem mit Wasser gefüllten Gefäß befand. Das Erhitzen wurde so lange fortgesetzt, bis der ganze Alkohol aus der zu entgeistenden Maische entfernt war. Das Destillat oder der „Lutter" wurde so lange

einer wiederholten Destillation unterworfen, bis der Branntwein die erwünschte Gradstärke aufwies. Dieses Prinzip der einfachen Destillation findet sich heute nur noch in den Kleinbetrieben der Spiritusindustrie und in den Brennereien, die direkt Qualitätsbranntweine, wie Kognak, Obstbranntweine, Rum, Arrak u. s. w. herstellen.

Dieses Verfahren der einfachen Destillation war für die eigentlichen Spiritusbrennereien sehr kostspielig, und es bedeutete daher einen außerordentlichen Fortschritt in technischer Hinsicht, als die Erfindung des Zweiblasenapparates im Jahre 1817 durch J. H. L. PISTORIUS in Weißensee den Übergang zu der zusammengesetzten Destillation ermöglichte, bei der die Entgeistung der Gärflüssigkeit und die Verstärkung der Alkoholdämpfe gleichzeitig in einer Operation erreicht wurden.

Aus dem alten Mehrblasenapparat des PISTORIUS mit Beckenkühlung hat sich allmählich der moderne Zweiblasenapparat mit Dephlegmator entwickelt, wie er in Abb. 228 dargestellt wird.

Der Apparat besteht aus 2 Maischblasen und einer Dephlegmationsvorrichtung. Der Abtrieb erfolgt periodisch. Die beiden Maischblasen *a* und *b* werden je zur Hälfte mit Maische gefüllt. In die unterste Blase wird Dampf eingeleitet. Hierdurch kommt die Maische zum Kochen. Die entweichenden Alkoholdämpfe treten durch ein T-Rohr in die Maische der oberen Blase ein, bringen diese zum Kochen und verstärken ihren Alkoholgehalt. Die dann entweichenden Alkoholdämpfe gelangen in den Dephlegmator, der sehr verschieden eingerichtet sein kann, jedoch immer nach dem Prinzip gebaut ist, daß die Alkoholdämpfe kondensiert, durch die nachfolgenden Alkoholdämpfe wieder aufgekocht und dadurch verstärkt werden. Die alkoholreichsten Dämpfe gelangen aus dem Dephlegmator *c* in in den Kühler *d*, wo die Dämpfe kondensiert werden und durch den Spiritusablauf *e* ablaufen. Das Rohr *f* ist oben mit einer Siebkappe versehen und dient als Luftstutzen. Ist die Maische in der unteren Blase vollkommen entgeistet, so wird sie abgelassen. Die Maische der oberen Blase kommt dann als geschwächte Maische in die untere, und die obere wird von neuem mit Maische beschickt.

Der moderne Zweiblasenapparat (Abb. 228) mit Dephlegmator ist auch heute noch in kleineren Spiritusbrennereien und auch in mittelgroßen Betrieben sehr verbreitet. Er liefert ein Erzeugnis von 86—88 *Gew.-%* und ist sehr leicht und einfach zu bedienen.

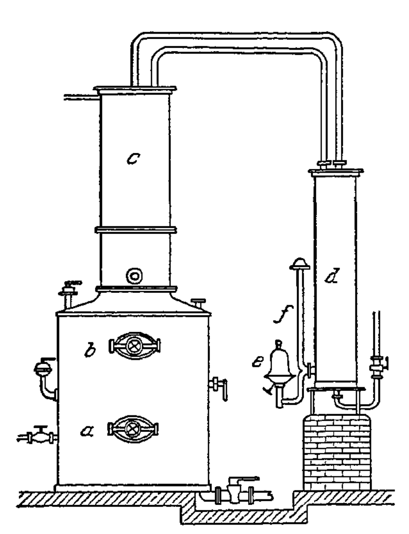


Abb. 228. Blasenapparat von A. SCHMIDT & Sohn, Nauen. *a,b* Maischblasen; *c* Dephlegmator; *d* Kühler; *e* Spiritusablauf; *f* Luftstutzen.

Aus diesem Zweiblasenapparat hat sich im Laufe der Zeit der kontinuierlich arbeitende Apparat entwickelt. Er besteht aus einer größeren Anzahl (meist 12—13) Maischblasen, die kammerförmig gestaltet und übereinander angeordnet sind. Je zwei aufeinanderfolgende sind einerseits durch Überfallstutzen verbunden, die sich abwechselnd auf der einen und anderen Seite befinden, andererseits durch einen von der unteren Blase in die obere ragenden Stutzen, der sich in der Mitte befindet und oben durch eine Glocke überdeckt ist. In der obersten Kammer wird die Maische dem Apparat zugeführt. Sie breitet sich auf dem obersten Boden aus und fließt, wenn das Niveau hoch genug gestiegen ist, durch den Überfallstutzen in die nächst tiefere Kammer u. s. w. Der Dampf hingegen wird in der untersten Kammer durch ein Verteilerrohr in die Maische eingeleitet. Er entgeistet die hier befindliche Maische. Da für ihn die Überfallstutzen hydraulisch gesperrt sind, bleibt ihm nur der Weg durch die zentralen Stutzen nach oben übrig; doch muß er, da die über diesen Stutzen befindlichen Glocken Tauchung haben, auf jedem Boden durch die dort vorhandene Maische hindurchstreichen. Hierbei wird ein Teil des Dampfes kondensiert, die Maische erhitzt und zum Teil entgeistet, so daß auf jedem Boden eine Anreicherung des Alkoholgehaltes im aufsteigenden Dampfe erfolgt. Maische und Dampf werden also im Gegenstrom durch den Apparat geführt; die Zahl seiner Kammern ist so bemessen, daß die von dem untersten Boden abfließende

Maische vollkommen entgeistet ist; sie läuft durch den Schlempeablauf oder Regulator in demselben Maße ab, wie oben frische Maische zugeführt wird.

Man unterscheidet beim kontinuierlichen Apparate 2 Systeme: das einteilige und das 2teilige. Beim einteiligen Apparat befindet sich auf der Maischkolonne eine Rektifizierkolonne, beim 2teiligen steht diese neben der Maischkolonne. Der einfachste kontinuierliche Apparat ist der unter Abb. 229 wiedergegebene von SAVALLE.

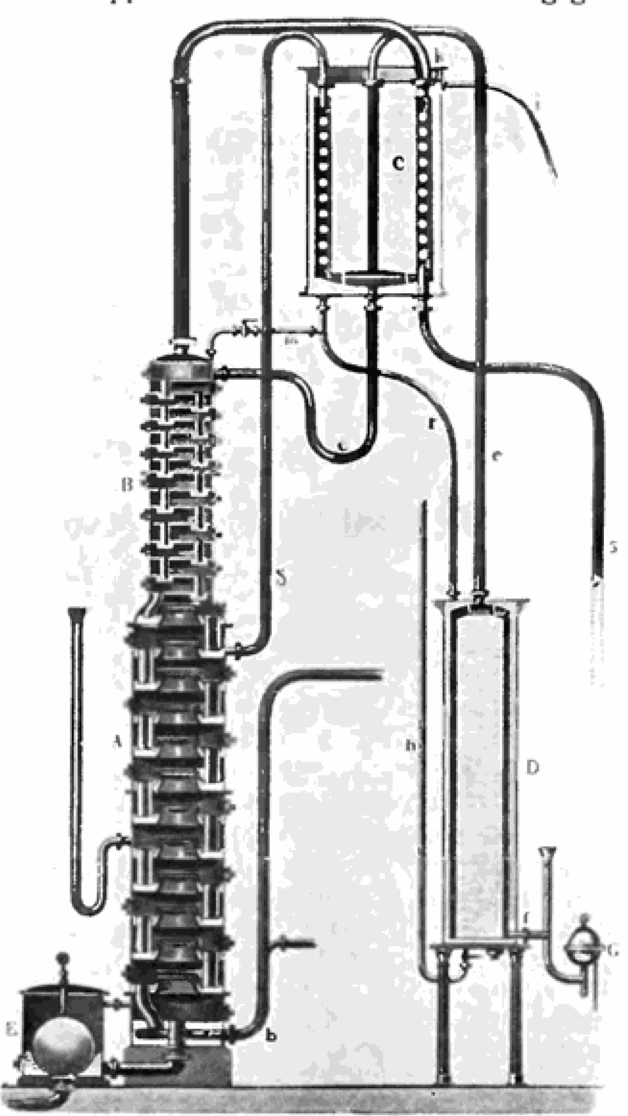


Abb. 229. Kontinuierlich wirkender Maischdestillierapparat.

Er besteht aus der Destilliersäule *A*, der Rektifiziersäule *B*, dem Kondensator *C*, dem Kühler *D*, dem Spiritusablauf *G* und dem Schlempeabfluß *E*. Bei ihm wird die vergorene Maische mittels einer Dampfmaischpumpe aus dem Gärbottich durch das Rohr *s* nach dem Kondensator *C* befördert. Hier dient sie dazu, die aus der Rektifizierkolonne aufsteigenden Dämpfe teilweise zu verdichten, während sie selbst angewärmt wird und dann durch das Rohr *S* in die oberste Kammer der Maischkolonne *A* gelangt, von wo sie von Kammer zu Kammer läuft. Die von unten aufsteigenden Dämpfe gelangen aus der obersten Kammer der Maischsäule in die Rektifizierkolonne *B*, welche von oben her mit dem Kondensat aus *C* berieselt wird und aus mehreren Kammern mit Überlaufstutzen besteht, deren Böden siebartig durchlöchert sind. Jedes Sieb hält eine dünne Flüssigkeitsschicht zurück, durch welche die von unten aufsteigenden Dämpfe hindurchstreichen. Die an Alkohol angereicherten Dämpfe treten aus der obersten Kammer in den Kondensator *C* über, wo sie eine teilweise Kondensation erfahren; das alkoholarme Kondensat, der „Lutter“, kehrt durch das Rohr *c* wieder in die Rektifizierkolonne zurück, während die alkoholreicheren Dämpfe durch *e* in den Kühler gelangen und durch *G* kondensiert ablaufen.

Derartige Apparate benötigen einen sehr hohen Raum. Man war daher mit Erfolg bemüht, unter stärkerer Ausnutzung des Dephlegmationsprinzips solche Konstruktionen zu schaffen, die bei gleicher Leistung einen geringeren Raum beanspruchen. Die so entstandenen modernen „Dephlegmatoren" ersetzen die Rektifikationskolonne und den Kondensator zugleich. Ihr Prinzip beruht darauf, daß in den aus der Maischkolonne aufsteigenden Dämpfen durch teilweise Verdichtung möglichst feine Tröpfchen erzeugt werden, welche fortlaufend von dem umgebenden Dampf wieder rektifiziert werden. Als Kühlmittel dient im unteren Teil Maische, welche dabei gleich vorgewärmt wird, und im oberen Teil Wasser.

Abb. 230 stellt den Simplexdephlegmator der Firma WAGENER, Küstrin, dar, der, wie ersichtlich, eine flachgedrückte, 4eckige Gestalt von geringen Dimensionen besitzt.

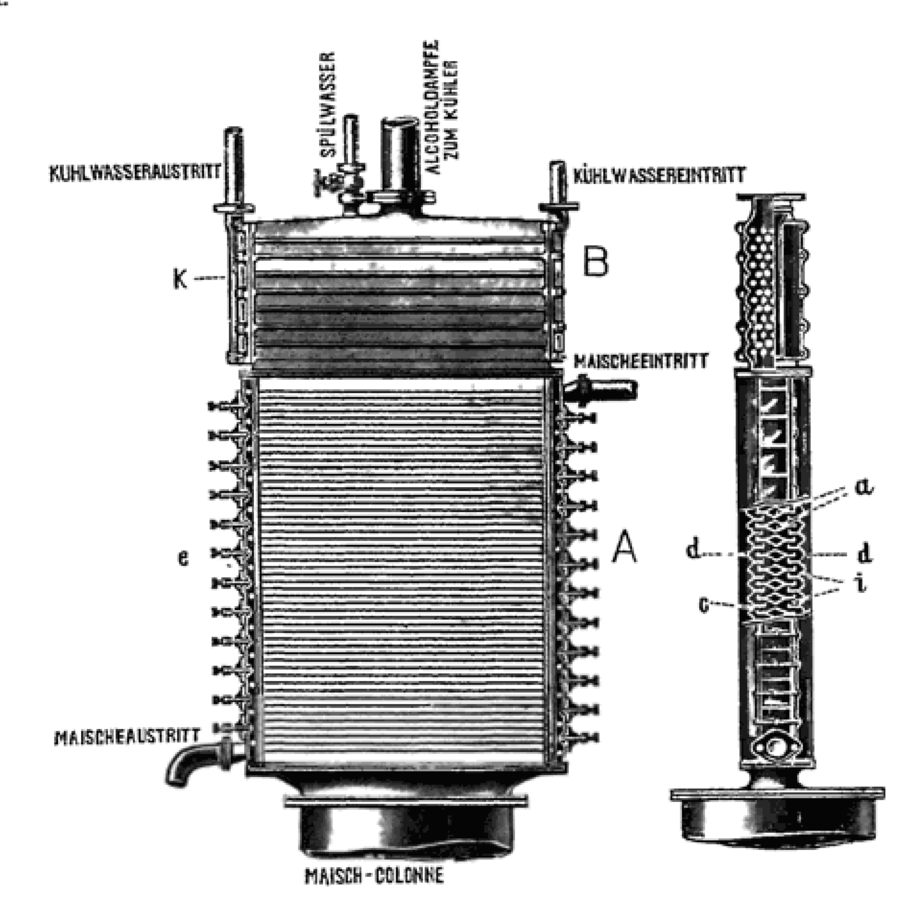


Abb. 230. Simplexdephlegmator von WAGENER, Küstrin.

Er zerfällt in die Maischabteilung und die Wasserabteilung. Die Maischabteilung besteht aus messingenen Kammerwänden *e*, in welche horizontale kupferne Röhren *a* mit rhombischem Querschnitt eingelötet sind. Diese Röhren sind an den Schmalseiten der Kammerwände durch Deckel und Bügel geschlossen. Das Maischrohrsystem wird an den Seiten durch kupferne, leicht abnehmbare Wellblechwände *d* eingefaßt. Die Wasserabteilung besteht aus einem gußeisernen Kasten *B* mit gewellten Seiten, in welche in horizontaler Richtung Metallröhren eingewalzt sind. Die Schmalseiten der Wasserabteilung sind durch leicht zu entfernende Kammerdeckel *K* geschlossen; *i* und *c* sind gelochte, kupferne Dephlegmationsbleche. Infolge dieser Anordnung ist sowohl die Maische als auch das Kühlwasser gezwungen, durch die horizontalen Röhren im Zickzacklauf seinen Weg von oben nach unten zu nehmen. Die Spiritusdämpfe umspülen, von unten nach oben gehend, die Maisch- und Wasserrohre, wobei sie ihre Wärme an diese abgeben und die Maische vorwärmen, so daß diese warm in den Apparat eintreten kann.

Abb. 231 stellt den kontinuierlichen Apparat von SCHMIDT UND SOHN, Nauen, dar. In diesem sind die Maischkolonne *a* und der Dephlegmator *c* übereinander angeordnet, so daß in dieser Abbildung das Prinzip der einteiligen Destillierapparatur mit Dephlegmator zum Ausdruck kommt.

Die Maischkolonne *a* zeigt die übliche Einrichtung zur getrennten Führung von Maische und Dampf. Der Gang der Maische ist folgender. Sie wird mittels Pumpe zwischen die äußere und mittlere Wandung des Dephlegmators *c* geleitet und fließt abwärts. Den Dephlegmator unten verlassend, gelangt sie auf den oberen Boden der Maischkolonne *a* und durchläuft sie bis zur untersten Abteilung. Die aus der Maische entwickelten Alkoholdämpfe steigen aufwärts und gelangen aus der obersten Abteilung der Maischkolonne in den Dephlegmator, dem sie durch ein Rohr seitlich zugeführt werden. Die hier nicht verdichteten Dämpfe treten in den Kühler *d*. Die Lutterkolonne *b* besteht ebenfalls aus mehreren Kammern, durch welche das aus dem Dephlegmator kommende Kondensat abwärts fließt und entgeistet wird. Die Schlempe tritt aus dem unteren Teil der Maischkolonne *a* in den Schlemperegulator *e* und wird durch diesen abgelassen.

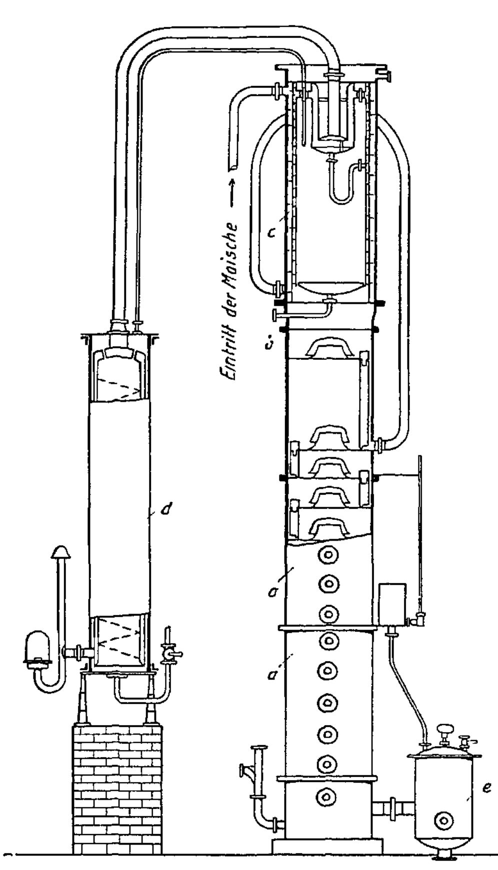


Abb. 231. Kontinuierlicher Destillationsapparat von SCHMIDT UND SOHN, Nauen.

Das Abtreiben der Maische wird folgendermaßen vorgenommen: Man befüllt den Apparat mit etwas frischer Maische, öffnet dann den Lufthahn am Schlemperegulator und gibt durch die in der untersten Kammer befindliche Dampfschlange Dampf, bis der Schlemperegulator erwärmt ist; dann schließt man den Lufthahn und wartet, bis der Spiritus aus der Vorlage läuft. Dann pumpt man wieder Maische zu und reguliert nach dem Ablauf des Spiritus die Dampfzufuhr. Steigt die Temperatur des ablaufenden Spiritus über 15°, so gibt man in den Kühler Wasser, u. zw. so viel, daß das Wasser vom Dephlegmator mit einer Temperatur von 62,5—67,5° abläuft. Man befüllt erst den Apparat mit wenig Maische und gibt dann Dampf, bis der Spiritus läuft, aus dem Grunde, weil, wenn sofort Maische dauernd zugepumpt würde, die alkoholhaltige Flüssigkeit, bevor sie vollkommen entgeistet ist, unten anlangen und folglich alkoholhaltig durch den Schlemperegulator ablaufen würde. Wenn der Apparat im Gange ist, führt man gleichmäßig Maische, Dampf und Kühlwasser zu. Ist der Bottich leer, so wird mit kaltem Wasser nachgespült, bis die Leitung zum Apparat nur noch Wasser enthält. Dann stellt man das Spülen ein, destilliert aber weiter, bis der Spiritus nur noch mit einer Stärke von 80—70% läuft. Den gesamten noch im Apparat vorhandenen Spiritus herauszutreiben, hat keinen Zweck, da hierdurch nur die Konzentration des fertigen Produktes erniedrigt würde. Man bringt daher, wenn der Spiritus mit verminderter Stärke abläuft, die Destillation durch Abstellen des Dampfes zum Stillstand. Die noch im Apparat befindliche Maische bleibt in ihm bis zum nächsten Tage.

Früher war vielfach die Ansicht verbreitet, daß das Lutterwasser nicht nur keinen Nährwert besitze, sondern dem Vieh direkt schädlich sei und infolgedessen nicht in die Schlempe gelangen dürfe. Aus diesem Grunde wurden früher vielfach die 2teiligen Apparate bevorzugt, die auch heute noch teilweise Verwendung finden.

Die 2teiligen Apparate, bei denen eine besondere Lutterkolonne mit Dephlegmator neben der Maischesäule Aufstellung findet, haben den Vorteil, daß man mit ihnen eine konzentriertere Schlempe erzeugt und mit einer geringeren Bauhöhe auskommt. Die Anschaffungskosten sind wohl etwas höher als bei dem einteiligen Apparat, bei richtiger Bedienung sind die Betriebsunkosten bei beiden Systemen die gleichen.

In der neuesten Zeit ist man dazu übergegangen, in den Brennereien selbst schon einen ganz hochprozentigen Spiritus (94—95 *Gew.-%*) herzustellen. Da dieser hochprozentige Spiritus für bestimmte Zwecke der chemischen und technischen

Verwertung ohne Reinigung und Rektifikation direkt verwendet werden kann, wird den Brennereien, die diese Stärke erreichen, ein bestimmter Zuschlag zum Branntweingrundpreis gewährt. Die Verstärkung der Destillate wird erreicht entweder durch den Einbau einer besonderen Verstärkerkolonne, des Rektifikators, oder durch eine besonders starke Dephlegmation.

Über die Wirkungsweise dieser neuesten Destillierapparate für hochprozentigen Spiritus berichten LÜHDER und KILP (*Ztschr. Spiritusind.* **1927**, Nr. 20 und 21). Der Verstärkung durch die Rektifikation ist der Vorzug zu geben, da sie erheblich billiger ist als die Verstärkung durch Dephlegmation. Um bei hoher Spiritusstärke und bei geringem Dampf- und Kühlwasserverbrauch eine völlig alkoholfreie Schlempe zu erhalten, muß die Maischekolonne mit mindestens 14—16 Maischeböden und der Rektifikator mit mindestens 35—40 Lutterböden ausgerüstet sein. Der Dephlegmator ist bei diesen Apparaten, wie schon DEHNICKE (*Ztschr. Spiritusind.* **1926**, Nr. 8 und folgende) feststellte, für die Verstärkung selbst von nicht so großer Bedeutung. Er liefert vorwiegend eine genügende Menge Phlegma und dient zugleich als Vorwärmer für die kalte Maische.

Die Mannigfaltigkeit der in den Betrieben der Spiritusindustrie gebräuchlichen Apparate ist außerordentlich groß. Es ist dies zurückzuführen auf den verschiedenen Charakter der einzelnen Brennereigattungen und die mannigfaltigen Verwendungszwecke, zu denen der erzeugte Spiritus weiterverarbeitet wird. Es würde zu weit führen, wenn hier auf alle diese Modifikationen eingegangen würde. Die in der weitverzweigten Spiritusindustrie ganz allgemein angewendeten Apparate gehören entweder zu den eben beschriebenen Normaltypen oder sind Abarten derselben oder auch Kombinationen von mehreren Systemen untereinander.

VII. Rektifikation und Raffination des Spiritus.

Die nach den verschiedenen Verfahren und aus den verschiedenen Rohstoffen erzeugten Rohspiritusarten können nicht ohne weiteres zur Herstellung von feineren Trinkbranntweinen und Likören verwendet werden. Auch die Verwendung zur Essig- und zur Parfümfabrikation und verschiedenen anderen technischen Zwecken ist nicht ohne Reinigung angängig, da der Rohspiritus noch Beimengungen enthält, die zum Teil natürliche Produkte der Hefegärung, zum Teil die Erzeugnisse von Spaltpilzgärungen oder sonstigen Nebengärungen sind. Die Bestandteile des Rohspiritus sind folgende:

Wasser	*Kp* 100°	Isobutylalkohol	*Kp* 108—109°
Acetaldehyd	„ 21°	Essigsäureäthylester	„ 77°
Methylalkohol	„ 65°	Buttersäureäthylester	„ 121°
Äthylalkohol	„ 78°	Acetal	„ 103°
Propylalkohol	„ 97°	Opt.-akt. Amylalkohol	„ 129°
Isopropylalkohol	„ 82°	Amylalkohol	„ 131°
Butylalkohol	„ 117°	Furfurol	„ 162°

Die höher molekularen Alkohole faßt man mit dem Namen Fuselöl zusammen, während der Acetaldehyd und der Methylalkohol, der in dem Sulfitspiritus enthalten ist, zu den sog. Vorlaufprodukten zu rechnen ist. Neben diesen in mehr oder minder großer Menge in fast allen Rohspiritusarten vorhandenen Stoffen sind noch je nach der Herstellungsweise und den benutzten Rohmaterialien verschiedene Geschmacks- und Geruchsstoffe vorhanden, die sich chemisch schwer identifizieren lassen, aber dem Spiritus einen eigenen, meist unangenehmen Geschmack und Geruch verleihen. Speziell der Melassespiritus und der Spiritus aus Holz, Sulfitablaugen und Torf enthält solche Stoffe, die nur schwer daraus abzuscheiden sind und daher ihre Verwendung zu Trinkzwecken nahezu unmöglich machen.

Um nun den Rohspiritus von den obengenannten Stoffen so weit wie möglich zu befreien, wird er der Rektifikation unterworfen, welche gleichzeitig ein Reinigungs- und Verstärkungsprozeß ist. Die Spiritusreinigung wird in Deutschland

fast nur im großen in einigen wenigen Reinigungsanstalten durchgeführt, denen durch die neueste Monopolgesetzgebung bestimmte Arbeitsgebiete zugewiesen sind. Außerdem rektifizieren alle Getreidebrennereien, die dem Ablieferungszwang nicht unterliegenden Rohbranntwein erzeugen, in der Regel selbst.

Die Rektifikation wird durch wiederholte Destillation in den sog. Rektifikationsapparaten bewirkt, wobei man drei verschiedene Produkte: den Vorlauf, den Feinsprit und den Nachlauf auffängt. Aus letzterem kann als 4. Produkt das Fuselöl abgeschieden werden. Der Feinsprit erhält je nach der Reinheit verschiedene Bezeichnungen, u. zw. Weinsprit, Feinsprit, Primasprit, unfiltrierter Primasprit und Sekundasprit. Das erhaltene höchstprozentige Produkt wird als Weinsprit bezeichnet, während die 2. Sorte Prima- oder Feinsprit benannt wird. Je mehr Weinsprit mit einem Rektifikationsapparat erzielt wird, umso vollkommener ist dieser. Für die Ausbeute an Wein- oder Feinsprit ist aber neben dem Rektifikationsapparate in hohem Maße die Art der bei der Alkoholfabrikation verwendeten Rohstoffe von Bedeutung. Am besten eignet sich für die Rektifikation der Kartoffelspiritus, der den neutralsten Feinsprit liefert. Ihm nahe kommt der Maissprit. Sehr wenig eignen sich hierfür Lufthefe- und Melassespiritus, die daher auch meist nur zu technischen Zwecken verwendet werden. Mit den modernen Rektifikationsapparaten läßt sich aus allen Rohspiritusarten ein Feinsprit herstellen, der den Anforderungen der chemischen Analyse vollkommen genügt, während der Geruch und Geschmack meist noch seinen Ursprung erkennen läßt. Es wird daher zur Bonitierung des rektifizierten Alkohols die Geruchs- und Geschmacksprobe in hohem Maße herangezogen. Die Geruchs- und Geschmackseigenschaften werden durch gewisse Esterarten, flüchtige Säuren und sonstige leicht flüchtige Stoffe bedingt, welche zum Teil in den Rohmaterialien vorhanden sind, zum Teil erst während der Gärung, der Destillation oder der Rektifikation entstehen. Der Esterbildung während der Rektifikation wird durch Neutralisierung der Säure des Rohspiritus durch Soda, Pottasche, Ätzalkalien, Kalk, Magnesia vorgebeugt.

Die Rektifikation wird vielfach durch Anwendung besonderer Reinigungsmittel unterstützt. Am meisten Verwendung hierfür findet die Filtration des Spiritus über Kohle. Man benutzt meist Kohle aus Linden-, Birken- oder Weidenholz und bevorzugt die leichteren Sorten. Über die Wirkungsweise der Kohlefiltration gehen die Ansichten weit auseinander. Die einen nehmen eine physikalisch adsorbierende Wirkung an, während die anderen die Wirkungsweise für eine rein chemische halten. Auch darüber, wann die Filtration stattzufinden habe, ist man sich nicht einig. Nach GLASENAPP, Riga, wird ein Teil des Äthylalkohols und der Fuselöle bei der Filtration in Aldehyde und Ketone und Säuren verwandelt, die dann mit dem Alkohol Ester bilden und so den Geschmack des Sprites verbessern; diese Ester würden durch eine nachfolgende Rektifikation wieder beseitigt werden, so daß nach GLASENAPP die Filtration vor der Rektifikation nicht immer zweckmäßig ist. In Rußland wurde früher bei der Fabrikation des Wódka erst der rektifizierte und mit Wasser verdünnte Spiritus einer Filtration über Kohle unterworfen.

In den Spritfabriken wird die Kohlefiltration fast allgemein angewendet, u. zw. benutzt man sog. Filterbatterien. Der Rohsprit wird zur Filtration auf 40—50 *Vol.-%* verdünnt und durch die Kohlefilter geschickt. Die ausgebrauchte Kohle kann durch Behandeln mit überhitztem Wasserdampf oder durch Ausglühen wieder belebt werden. Dies wird in einem besonderen Ofen vorgenommen, in dem die Kohle in Röhren unter Luftabschluß erhitzt wird. Es ist darauf zu achten, daß sie bis zum völligen Erkalten vor Luftzutritt bewahrt bleibt. Durch das Ausglühen wird die Kohle wieder aktiviert und durch darauffolgendes Sieben vom Kohlepulver getrennt, das die Kohlefilter verstopfen würde. Das Pulver wird fein gemahlen und als hochwertige Entfärbungskohle (s. d. unter Kohlenstoff) benutzt. Abb. 232 zeigt eine Kohlefilterbatterie.

Die eisernen zylindrischen Gefäße sind oben und unten mit Mannlöchern *M* versehen. Oben und unten befinden sich Siebe. Drei horizontale Rohre für die Zu- und Abführung von Spiritus, Wasser und Dampf sind mit vertikalen Rohren verbunden, von denen sie nach Bedürfnis durch Hähne und Ventile trennbar sind. Spiritus, Wasser und Dampf können durch diese Vorrichtungen von oben nach unten oder von unten nach oben die Filter durchströmen. S-förmig gebogene Rohre mit Hähnen, zwischen denen die vertikalen eingeschaltet sind, gestatten, ein Filtergefäß zu umgehen.

Neben dem bewährten Kohlefilter wird für die Beseitigung der im Rohspiritus enthaltenen Verunreinigungen eine große Anzahl von physikalisch oder chemisch wirkenden Mitteln vorgeschlagen, die aber bezüglich des Erfolges meist die Kohlefiltration nicht erreichen. In vielen Fällen bezweckt man mit ihnen weiter nichts, als durch Oxydation eines Teiles des Alkoholes oder Fuselöles den Geschmack des letzteren zu verdecken.

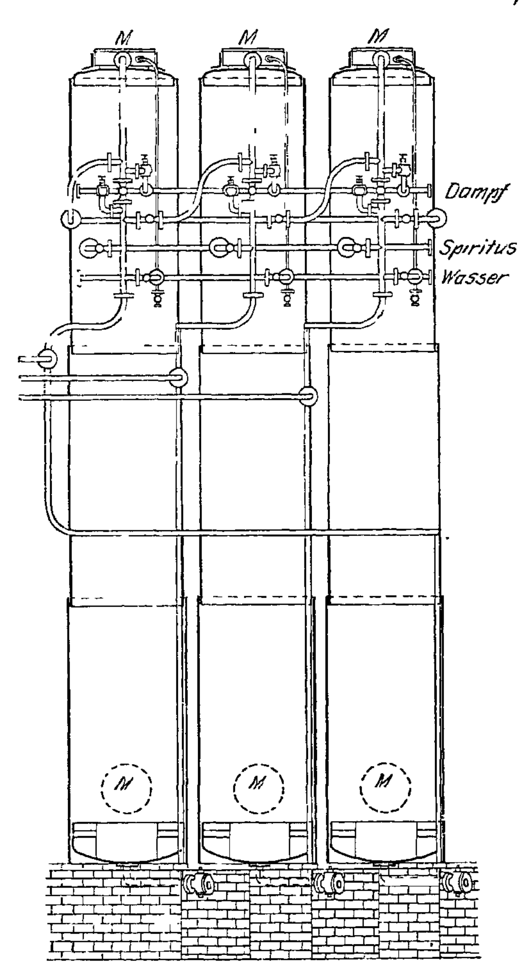


Abb. 232. Spiritusfilter von FRIEDRICH HECKMANN, Berlin.

Angewendet bzw. zur Anwendung empfohlen werden Chlorkalk, Salpetersäure, Essigsäure, mangansaures und doppeltchromsaures Kalium, Schwefelsäure, Ätzkali, Sauerstoff, salpetersaures Quecksilber, Bleisuperoxyd, Wasserstoffsuperoxyd, Barium-, Strontium- und Calciumsuperoxyd, ferner ein geglühtes Gemisch aus Salpeter, kohlensaurem Magnesium und ätzenden und kohlensauren Alkalien. Häufig schaltet man chemisch wirksame Substanzen in den Destillierapparat ein, so daß sie von den Spiritusdämpfen durchstrichen werden; z. B. verwendet man so mit Chlorbarium behandelte Asbestwolle und mit Natriumhydroxyd getränkte Asbestwolle oder Bimsstein, ferner mit Chlorcalcium und Holzkohle gefüllte Zylinder, Glycerin enthaltende Lösungen von Bleisuperoxyd und Bleioxyd in Kalilauge oder anderen ätzenden Alkalien, alkalische Kupferlösung, flüssiges Paraffin u. s. w.

Die rein physikalischen Methoden basieren darauf, daß die Fuselöle sich in fetten Ölen oder Kohlenwasserstoffen leichter lösen als in verdünnten Spiritus-Wasser-Mischungen. Verwendet werden hierzu Olivenöl, Mineralfett, Pflanzenwachs, Japan-Wachs, Carnaubawachs, Rindsfett, Petroläther oder Petroleum.

Das Verfahren nach TRAUBE (*D. R. P.* 41207) beruht auf der Tatsache, daß sich beim Vermischen von Pottaschelösungen mit Rohspiritus bei Anwendung bestimmter Mengenverhältnisse und Temperaturen 2 Schichten bilden, deren untere salzreich und alkoholarm, deren obere dagegen salzarm und alkoholreich ist. Da man bei Einhaltung gewisser Konzentrationen und Temperaturen die obere Schicht beliebig klein erzeugen kann, so ist man in der Lage, trotz des relativ großen Alkoholgehaltes der oberen Schicht die Bedingungen so zu wählen, daß dort nur ein geringer Teil des Gesamtalkohols ausgesalzen wird. Enthält nun der Alkohol Unreinheiten, wie Fuselöle oder Vorlaufprodukte, so wird nach dem Verteilungssatze die Verteilung der Unreinheiten in den beiden Schichten in der Weise erfolgen, daß die größere Menge davon sich in der oberen alkoholreichen Schicht ansammelt.

Entfernt man durch zweckentsprechende Abfüllvorrichtungen diese obere Schicht und wiederholt in rationeller Weise diese Schichtenbildung mehrmals hintereinander, sammelt man ferner die Fuselschichten in besonderen Bassins, um sie später in systematischer Weise weiter an Fuselöl anzureichern, so hat man das Prinzip eines Vorreinigungsverfahrens, welches unter Umständen die kostspielige Kohlefiltration im Großbetrieb beseitigen könnte und, was noch wichtiger ist, den Kleinbetrieb in den Stand setzen würde, aus schlechter Rohware einen fuselfreien Feinsprit in Prozentsätzen zu erzeugen, wie dies bisher im Großbetrieb nur unter Benutzung von vorzüglich wirkenden Rektifikationsapparaten möglich war. Es handelt sich hier um ein Vorreinigungsverfahren ähnlich der Kohlefiltration. In beiden Fällen haben wir es mit einer Anwendung des Verteilungssatzes zu tun; in dem einen Falle ist die Kohle das Adsorbens der Unreinheiten, in dem andern Falle die *konz.* alkoholische Schicht. Das Verfahren hat sich in die Praxis nur wenig eingeführt. In einem kleinen Betriebe wird

es seit über 30 Jahren ununterbrochen ausgeführt und liefert einen fuselfreien Feinsprit, der als Prima- bis Sekundaware zu bezeichnen ist. Das Verfahren soll in neuester Zeit auch in großen Raffinerien angewendet werden und soll ein Produkt liefern, das direkt für Parfümeriezwecke benutzt werden kann.

Bezüglich der Entwicklung des Spiritusreinigungsverfahrens sei bemerkt, daß die Entdeckung der Kohlefiltration durch LOBITZ etwa gleichzeitig mit der Entdeckung des Fuselöles durch den schwedischen Apotheker SCHEELE und den praktischen Arzt WESTENDORF erfolgte. WESTENDORF stellte auch damals bereits fest, daß das Fuselöl durch einfache Destillation vom Rohspiritus getrennt werden könne. Von dieser Entdeckung bis zur praktischen Lösung der Aufgabe verging jedoch geraume Zeit. Erst im Jahre 1862 wurde für die STENGELsche Spritfabrik in Leipzig ein Rektifikationsapparat aufgestellt, bei dem das Fuselöl gewonnen wurde. Derartige Apparate wurden zunächst nur in großen Raffinerien benutzt. Ihre Verwendung in kleineren Betrieben datiert erst seit dem Jahre 1887, als durch den § 4 der damaligen Branntweinsteuergesetznovelle der Branntweinreinigungszwang eingeführt werden sollte. Von da ab richteten die Apparatebauer ihr Augenmerk darauf, kleinere Apparate zur Gewinnung von Feinsprit herzustellen. Der damals drohende Reinigungszwang hatte eine wesentliche Verbesserung der Destillierapparate und vor allem der Reinigungsapparate zur Folge. Um die damalige Zeit entstand der ILGESsche Spritautomat und der BARBETsche Apparat. Ihnen folgte in den Neunzigerjahren der SAVALLEsche Apparat, der speziell in Kornbrennereien vielfach vertreten ist. Einen sehr bewährten Apparat brachte ferner die Firma FR. HECKMANN, Berlin, heraus. Vielfach verwendet wird auch der Apparat „System Guillaume", der für Deutschland von der MASCHINEN-A.-G. GOLZERN-GRIMMA hergestellt wird. Dieser liefert ebenso wie der ILGESsche Apparat direkt Feinsprit aus der Maische.

Nachstehend seien einige der bekanntesten Apparate beschrieben.

Abb. 233 zeigt den Rektifikationsapparat von FR. HECKMANN, Berlin:

B ist die Blase, deren Inhalt (Rohspiritus von 50—80%) durch die Dampfschlange *S* allmählich verdampft wird. *R* bedeutet den Dampfzuführungsregulator von SAVALLE, in dem ein durch den Dampfdruck der Blase *B* mehr oder weniger gehobener Schwimmer vermittels eines besonderen Drosselventils die Menge des der Blase zuzuführenden Heizdampfes regelt. Die Kolonne *C* enthält eine große Zahl von Rektifikationsböden und bewirkt mit diesen, daß der aufsteigende Dampf durch die aus dem Kondensator *D* zurückströmende Flüssigkeit, von Wasser und Fuselölen befreit, sehr alkoholreich in den Kondensator *D* tritt. In diesem wird ein erheblicher Teil des Dampfes niedergeschlagen, um Kolonnenrücklauf zu bilden. Der gereinigte Alkoholdampf gelangt in den Kühler *K* und aus diesem, in dem er niedergeschlagen und gekühlt worden ist, in den Auslaufapparat *A*. Hier werden Temperatur und Alkoholhaltigkeit des gewonnenen Sprits durch geeignete Instrumente festgestellt und die Verteilung der Qualitäten bewirkt.

Der BARBETsche Rektifizierapparat, gebaut von der Firma J. ADERS, Magdeburg, der Destillier-Rektifizierapparat „System Guillaume" der MASCHINENBAU-A.-G. GOLZERN-GRIMMA und ebenso der Rektifizierautomat „Ilges", gebaut von GEBR. SACHSENBERG in Rosslau a. d. E., werden ebenfalls viel angewendet. Bezüglich ihrer konstruktiven Einzelheiten s. DELBRÜCK, Illustriertes Brennereilexikon, sowie D. SIDERSKY, Brennereifragen, woselbst der GUILLAUMEsche Apparat und der von FIEVET & PINGRIS, Paris, gebaute Apparat von E. GAZAGNE beschrieben ist. Diese besonderen Apparattypen, die in erster Linie für den Dauerbetrieb geeignet sind, haben vorwiegend in Reinigungsanstalten und großen gewerblichen Brennereien, die entweder der Ablieferungspflicht nicht unterliegenden Branntwein erzeugen oder im Auftrage des Monopolamtes aus anderen Brennereien angelieferten Rohbranntwein rektifizieren, Verbreitung gefunden. Das Verfahren der kontinuierlichen Rektifikation, das nur für Großbetriebe geeignet sein dürfte, ist erheblich billiger als die periodische Rektifikation. Die Ausbeute an Feinsprit ist, je nach dem Verwendungszweck, zu dem das Rektifikat benötigt wird, höher.

In den meisten Betrieben läuft der gewonnene Spiritus von der Vorlage des Apparates direkt in das Sammelbassin. Soll die tägliche Erzeugung zur besseren Kontrolle des Betriebes bzw. der Ausnutzung der Rohmaterialien festgestellt werden,

so schaltet man in der Regel zwischen Destillierapparat und Sammelbassin ein mit einer Skala versehenes kleines Zwischengefäß. Noch besser benutzt man besondere Präzisionsmeßapparate, von denen der Präzisionsmeßapparat von SIEMENS und der Spiritusmeßapparat von GEBR. SIEMENS die in Deutschland gebräuchlichsten

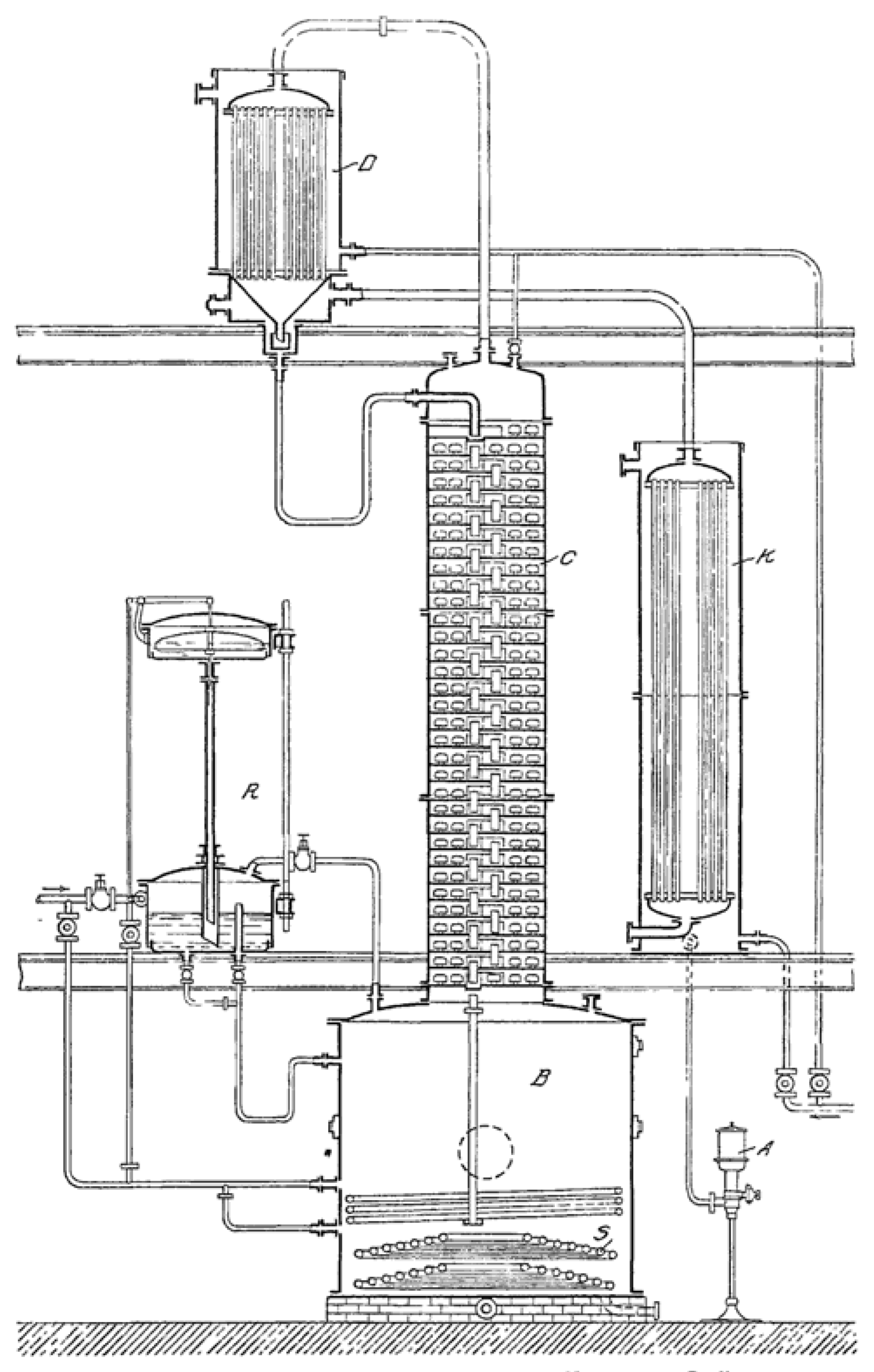


Abb. 233. Rektifizierapparat von FRIEDRICH HECKMANN, Berlin.

sind. Ersterer gibt nur die Literzahl des gewonnenen Spiritus ohne Rücksicht auf die Stärke, so daß der Ertrag an Weingeist (100%ig) nur annähernd genau ermittelt werden kann. Letzterer dagegen gibt neben der Literzahl des Spiritus auch die Literzahl des in diesem enthaltenen absoluten Alkohols genau an.

Untersuchungsmethoden für rektifizierten Sprit.

Die Anforderungen, die an einen rektifizierten Sprit gestellt werden, sind in den einzelnen Ländern verschieden. Die Proben, die zur Feststellung der Feinheit des Sprits dienen, sind jedoch meistens dieselben. Die schweizerische Alkoholverwaltung schreibt folgende Untersuchungen zur Prüfung des rektifizierten Sprits vor:

Chemische Prüfung.

Die Sprite werden insbesondere auf ihren Gehalt an Aldehyden, Furfurol und Säure, auf ihre Entfärbungsdauer mit Kaliumpermanganat und auf Fuselöl geprüft.

Zur Feststellung des Gehaltes an Aldehyden werden in kalibrierten Reagenszylindern 10 *cm*³ Sprit mit 1 *cm*³ einer frisch bereiteten 10%igen Lösung von reinstem m-Phenylendiaminchlorhydrat in destilliertem Wasser versetzt; nach Ablauf von 10′ wird die etwa entstandene Färbung mit reinen Lösungen von bekanntem Aldehydgehalte oder mit Mischungen verschiedener Farbstofflösungen, welche genau die gleiche Nuance zeigen, verglichen.

Das Furfurol wird ebenfalls auf colorimetrischem Wege bestimmt, indem 10 *cm*³ des Sprits mit 1 *cm*³ reiner Essigsäure und 1 *cm*³ frisch destilliertem Anilin versetzt werden und die entstandene Färbung nach Ablauf von 5′ mit einer analog wie für die Aldehyde hergestellten Farbenskala bzw. mit Lösungen von bekanntem Gehalte verglichen wird.

Der Säuregehalt ist durch Eintröpfeln einer $n/_{20}$-Natronlösung in 100 *cm*³ Sprit bis zur Neutralisation zu bestimmen, die Zahl der gebrauchten Kubikzentimeter n-Lösung ist anzugeben. Als Indicator dient Phenolphthalein.

Die Oxydationsprobe mit Kaliumpermanganat wird in folgender Weise ausgeführt:

Ein etwa 80 *cm*³ fassendes zylindrisches Fläschchen mit engem Halse, welches bei 50 *cm*³ Gehalt einen Eichstrich hat, wird mit dem zu prüfenden, auf + 15⁰ temperierten 95⁰igen Sprit bis zur Eichmarke gefüllt. Hierauf wird dem Sprit 1 *cm*³ einer Lösung von 0,1 *g* Kaliumpermanganat in 500 *cm*³ Wasser (Lösung jeden Monat erneuern) zugesetzt. Durch einmaliges Schütteln des Fläschchens erhält man eine homogene rotviolette Flüssigkeit. Als Schluß der mit dem Zusatze des Reagens beginnenden Beobachtungsdauer gilt jener Moment, wo die rotviolette Farbe verschwunden ist und einem lachsfleischfarbenen Tone Platz gemacht hat. Während der ganzen Dauer des Versuches ist streng auf Innehaltung der Normaltemperatur von + 15⁰ zu achten; auch müssen sämtliche zu prüfenden Sprite gleichmäßig auf 95% Alkohol eingestellt werden.

Der Fuselgehalt wird durch die Komarowsky-Reaktion nachgewiesen. Zu diesem Zwecke werden 10 *cm*³ des Sprits mit 1 *cm*³ einer 1%igen Lösung von Salicylaldehyd in reinstem Weinsprit und sodann sorgfältig mit 20 *cm*³ chemisch reiner Schwefelsäure versetzt und das Ganze durch Schütteln vermischt. Nach Ablauf von 12ʰ wird die entstandene Färbung (hellgelb bis dunkelrot) beobachtet und notiert. Reine Sprite zeigen nur eine hellgelbe Färbung. In besonderen Fällen ist der Fuselgehalt auch noch nach der Anreicherungsmethode von Stutzer und Reitmair (Ausschüttelung mit Chloroform) zu bestimmen.

Zur Prüfung auf Farbe und auf Trübung beim Verdünnen des Sprits mit Wasser ist ein hoher Glaszylinder zu verwenden, den man auf eine weiße Unterlage stellt. Zum Verdünnen auf 30 *Vol.-%* ist nur destilliertes Wasser zu gebrauchen.

Folgende Vorsichtsmaßregeln bzw. Vorschriften sind bei der chemischen Prüfung zu beobachten:

Vitali-Probe. Gleiche Raumteile *konz.* Schwefelsäure und Alkohol, im Reagensglas vorsichtig übereinandergeschichtet, sollen in der Kälte auch bei längerem Stehen keine rosenrote Zone zeigen.

Savallesche Probe. Ein Gemisch von 10 *cm*³ Sprit und 10 *cm*³ *konz.* Schwefelsäure (*D* 1,777) darf beim Aufkochen keine Dunkelfärbung zeigen.

Der Gehalt an Alkohol (Alkoholometrie) wird durch Bestimmung des *spez. Gew.* vorgenommen, aus dem man an Hand von Tabellen den entsprechenden Alkoholgehalt in *Vol.-%* oder *Gew.-%* entnehmen kann.

VIII. Die Herstellung von wasserfreiem (absolutem) Alkohol.

Mit den Bestrebungen, Spiritus als Kraftstoff zu verwenden, wurde die Frage nach einem wirtschaftlichen Verfahren der Herstellung von wasserfreiem Alkohol immer mehr akut. Wasserfreier Alkohol übertrifft den 95%igen Sprit nicht nur an Heizwert und in seinem motorischen Verhalten, er bringt, da er mit Benzin mischbar ist, alle die guten Kraftstoffeigenschaften, die ihm in der Tat eigen sind, zur Geltung. Vor allem wird beim wasserfreien Alkohol die Metallanfressung vermieden, die bei sprithaltigen Kraftstoffen häufig beobachtet sein soll. Neben der sauberen und weichen Verbrennung ist besonders seine hohe Kompressionsfestigkeit von Bedeutung. Er wirkt, klopfendem Benzin in genügender Menge zugesetzt, ebenso wie Benzol

als Antiklopfmittel, ohne daß es nötig ist, zur Herstellung einer vollkommenen und beständigen Lösung Homogenisierungsmittel zuzugeben.

Durch die gewöhnliche Rektifikation ist wasserfreier Alkohol nicht zu erhalten, da hierbei ein binäres Gemisch von 95,57% Alkohol und 4,43% Wasser übergeht, das konstant bei 78,15° siedet, also niedriger als reiner Alkohol.

Kp von 90%igem 78,323°, 91%igem 78,270°, 92%igem 78,254°, 93%igem 78,227°, 94%igem 78,195°, 95%igem 78,177°, 96%igem 78,174°, 97%igem 78,181°, 98%igem 78,205°, 99%igem 78,243°, 100%igem 78,300° (NOYES und WARFEL, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 23, 463 [1901]).

YOUNG (*Journ. chem. Soc. London* **81**, 707, 717 [1902] sowie *D. R. P.* 142502) hat nun gezeigt, daß bei der Destillation von Alkohol, Wasser und Benzol zuerst ein azeotropisches Gemisch (s. d.) von Alkohol + Wasser + Benzol bei 64,85° übergeht, bis alles Wasser entfernt ist; dann geht bei 68,25° ein binäres Gemisch von Alkohol + Benzol über, und zurückbleibt wasserfreier Alkohol. Dieses außerordentlich schöne Verfahren ist besonders in den letzten Jahren apparativ in Frankreich und Amerika durchgebildet und in zahlreichen *E. P.* und *F. P.* immer wieder beschrieben worden.

Eine wesentliche Verbesserung dieses Verfahrens hat O. v. KEUSSLER (*Merck, D. R. P.* 445240; *Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **1927**, 925; O. v. KEUSSLER, Die Erzeugung von absolutem Alkohol durch Druckdestillation des Gemisches Alkohol-Wasser-Benzol zur Herstellung eines billigen Kraftstoffes. Dissertation, Darmstadt, [1926], woselbst auch eine gute Zusammenstellung zahlreicher technischer Methoden sich findet) aufgefunden. v. KEUSSLER destillierte das Gemisch bei 10 *Atm.* Überdruck, wodurch die Ausbeute an absolutem Alkohol aus 100 *l* Sprit von 35,2 *l* (YOUNG) auf 60,4 *l* pro Operation ansteigt.

Bei der Entwässerung des Sprites durch hygroskopische Substanzen werden Kalk (ERLENMEYER, *A.* **160**, 247 [1871]; KAILAN, *Monatsh. Chem.* **28**, 927 [1907]; WINKLER, *B.*, **38**, 3612 [1905]; BILTZ, *B.* **40**, 2184 [1907]), geglühtes Kaliumcarbonat, entwässertes Kupfersulfat, Calciumcarbid (*Chem. Ztrlbl.* **1898**, I, 658), Glycerin (*Chem. Ztrlbl.* **1924**, II, 555), Magnesiumamalgam benutzt.

Pottasche, die sich leicht durch Erhitzen auf 130,4° regenerieren läßt, muß in großem Überschuß angewendet werden (G. PATARD, *Chem. Ztrlbl.* **1924**, II, 554).

Kalk, mit der doppelten Menge Sprit von 92—93% unter Rückfluß erhitzt, bindet nicht nur das ganze Wasser, sondern hält auch einen Teil des Alkohols zurück. Einen Fortschritt bildet auch hier das von O. v. KEUSSLER und D. PETERS aufgefundene Kalkdruckverfahren, wobei die Entwässerung bei etwa 5 *Atm.* erfolgt und die Alkoholverluste weniger als 2% betragen. Auch nach dem Verfahren von LORIETTE, wobei die aus dem Dephlegmator austretenden Alkoholdämpfe mit CaO, CaC_2 behandelt werden (*E. P.* 189453, *F. P.* 552667, 546431), soll nach PATARD (s. o.) befriedigend arbeiten.

Glycerin als Entwässerungsmittel ist von F. VAN RUYMBEKE angewendet worden. Darnach werden die Dämpfe von 95%igem oder selbst 50%igem Alkohol durch Kolonnenapparate geschickt, in denen ihnen ein Regen von Glycerin entgegengeführt wird, und dann in einen Kondensator geleitet. Das vom Boden der Kolonne abfließende Glycerin wird in einer anderen Kolonne durch Behandlung von Alkohol befreit, hierauf entwässert und schließlich wieder in den oberen Teil der Kolonne zugeführt (*E. P.* 184036, *D. R. P.* 370297), wobei ein Alkohol von 98,5—99% erhalten wird. Verwendet man an Stelle von reinem Glycerin eine 20%ige Lösung von Kaliumcarbonat in Glycerin, so entsteht Alkohol von 99,9% (*E. P.* 184129, *D. R. P.* 379406; C. MARILLER und F. VAN RUYMBEKE, *Compt. rend. Acad. Sciences* **175**, 588 [1922]). Der Verbrauch von Glycerin beträgt 48 *g* für 1 *hl* absoluten Alkohol, an Dampf sollen 63 *kg* verbraucht werden, während nach der azeotropischen Methode 135 *kg* benötigt werden. Das Glycerin-Pottasche-Verfahren wird in großem Maßstabe, 250 *hl* pro Tag, von ARTAND, Marseille, und BRUN,

Grenoble, ausgeführt (*Chim. et Ind.* **10**, 643 [1923], ferner ebenda, Sondernummer Sept. 1925, *Revue Agriculture et Industrie*, Okt. und Dez. **1926**, sowie Febr. **1927**, woselbst von MARILLER die Entwicklung des azeotropischen Verfahrens und die Patentliteratur angeführt ist).

Schließlich ist auch die Atmolyse zur Herstellung von absolutem Alkohol von E. und R. URBAIN (*Compt. rend. Acad. Sciences* **176**, 166 [1923]) vorgeschlagen worden. Hierbei wird von dem GRAHAMschen Gesetz, wonach sich gasförmige Stoffe mittels Diffusion durch eine poröse Scheidewand trennen lassen, Gebrauch gemacht. Wie E. und R. URBAIN festgestellt haben, verhält sich die Diffusionsgeschwindigkeit von Alkohol- und Wasserdampf wie 100:158. Die Autoren schließen an einen Kolben eine Röhre von porösem Porzellan (Atmolyseur) an, die von einem Mantel umgeben ist, in dem man, um die Gasdiffusion hervorzurufen, einen verminderten Druck erzeugt. Der Wasserdampf diffundiert durch den Atmolyseur hindurch, während die Alkoholdämpfe durch den auf den Atmolyseur aufgesetzten Rückflußkühler kondensiert werden und in den Kolben zurücklaufen. Es gelingt auf diese Weise, 99,8%igen Alkohol herzustellen. Technische Anwendung hat dieses Verfahren noch nicht gefunden.

1. Das Kalkverfahren.

Dieses älteste, technisch früher ganz allgemein angewendete Verfahren, wird derart durchgeführt, daß man den hochprozentigen Sprit, so wie er bei der üblichen Rektifikation erhalten wird, mit gebranntem Kalk unter Rückflußkühlung, d. h. bei 80° und unter gewöhnlichem Druck, kocht, bis der Alkohol eine Gradstärke von 99,8% erreicht hat. Nach etwa 14h wird der so entstandene absolute Alkohol langsam abdestilliert. Man erhält jedoch nur eine Ausbeute von 75% der Ausgangsmenge. Die letzten 25% des absoluten Alkohols bilden mit dem Kalk einen zähen Brei. Um diese zu gewinnen, muß der Kalkbrei mit Wasser angerührt werden. Dann ist es möglich, den Sprit als etwa 50%igen Spiritus abzutreiben. Die Kalkmilch ist unverwertbar. Die Verluste an Alkohol sollen 5–8% betragen. Es wird noch angewendet in den deutschen und schwedischen Brennereien, die Alkohol aus Sulfitablauge gewinnen.

Zur Bindung von 1 *kg* Wasser werden bei diesem Verfahren theoretisch 3,11 *kg* gebrannter Kalk gebraucht. In der Praxis muß mit 4,5 bis 5 *kg CaO* für 1 *kg* H_2O, d. h. mit einem Überschuß von rund 60%, gerechnet werden, will man einigermaßen zum Ziele kommen. Bei der Anwendung dieses Verfahrens in ununterbrochenem Betrieb ist es schwierig, ein gleichmäßiges Erzeugnis zu erhalten. Die Beherrschung des im Gegenstrom zu den Spritdämpfen sich bewegenden Kalkes in den Apparaten erfordert sehr verwickelte Einrichtungen. Vor allem sind die Verluste an Alkohol, der sich hierbei nicht vollständig aus dem Kalk zurückgewinnen läßt, sehr hoch (7–10%).

2. Kalkdruckverfahren nach O. v. KEUSSLER und D. PETERS.

Bei diesem neuen Kalkdruckverfahren (*Ztschr. Spiritusind.* **1927**, 26) wird der Spiritus ohne Rückflußkühlung auf 5 *Atm.* Überdruck erhitzt. Bei diesem Druck, der einer Temperatur von etwa 130° entspricht, wird 1h gerührt und dann der vollkommen wasserfreie Alkohol unter Rühren zum größten Teil unter gewöhnlichem Druck, der Rest im Vakuum abdestilliert. Der schließlich pulverig trockene Kalk wird mit Dampfdruck aus dem Autoklaven in eine Sammelgrube befördert. Das Zugeben von Wasser und die Aufarbeitung von wässerigem Spiritus mit der dazu notwendigen Apparatur und Arbeit fällt also ganz weg. Der ganze Arbeitsvorgang dauert beim Kalkdruckverfahren nur 10h.

Die Vorteile des Druckverfahrens gegenüber dem alten Verfahren sind folgende: 1. Die ganze Beschickung wird als wasserfreier Alkohol erhalten. Die Aufarbeitung eines wässerigen Nachlaufes auf hochprozentigen Sprit fällt weg. 2. Die Arbeitsdauer beträgt nur 10h gegenüber 48h. 3. Der Dampfverbrauch beträgt weniger als 1/3 des alten Verfahrens. 4 Der trocken anfallende pulvrige Kalk ist leicht zu handhaben und für jeden Zweck brauchbar. 5. Der gewonnene Alkohol ist vollkommen wasserfrei. 6. Die Verluste betragen höchstens 2% gegen 5–8% beim alten Verfahren.

Das Kalkdruckverfahren zeichnet sich durch Sicherheit der praktischen Handhabung und die Einfachheit der Bedienung aus. Der Gesamtdampfverbrauch beträgt 45 *kg* für 100 *l* absoluten Alkohol. Das Verfahren ist in 4 Anlagen im Betrieb, und bis Oktober 1927 sind weitere 5 im Bau.

3. Destillationsverfahren nach YOUNG bei gewöhnlichem Druck.

Um bei diesem Verfahren einen Sprit von 94 *Gew.-%* vollkommen von seinem Wasser zu befreien, wird ein Gemisch von 55 Raumteilen Sprit und 45 Raumteilen Benzol rektifiziert. Als erstes Destillat geht bei 64,85° ein ternäres Gemenge von der Zusammensetzung 7,5 *Gew.-%* (6,5 Raumteile) Wasser, 18,5 *Gew.-%* (20,3 Raumteile) Alkohol und 74,0 *Gew.-%* (73,2 Raumteile) Benzol über. Der mit dem Benzol übergehende Spiritus hat dementsprechend 72 *Gew.-%*. Ist kein Wasser mehr in der Blase vorhanden, so steigt der *Kp* des verbleibenden binären (2fachen) Gemisches auf 68,25°, und es geht jetzt so lange das zweite Destillat über, das 32,4 *Gew.-%* (34,5 Raumteile) Alkohol und 67,6 *Gew.-%* (65,5 Raumteile) Benzol enthält, bis der Blaseninhalt benzolfrei ist. Als Blasenrest bleibt reiner wasserfreier Alkohol zurück. Das erste Destillat wird durch Auswaschen mittels Wasser in Benzol und wässerigen Spiritus getrennt. Das Benzol findet mit dem zweiten Destillat bei dem nächsten Arbeitsgang unmittelbar Verwendung, während der wässerige Spiritus erst nach der Rektifi-

kation auf hochgradigen Sprit zum neuen Ansatz hinzugenommen wird. Das Verfahren arbeitet also an sich verlustlos, da Verluste nur durch Verdunstung entstehen und durch geeignete Maßnahmen verhindert werden können.

Mit der Verbesserung der Anlagen, der Vervollkommnung der betriebstechnischen Durchführung und der Ausarbeitung eines ununterbrochen arbeitenden Betriebes hat man sich in Frankreich und Amerika beschäftigt. In Frankreich wird nach EVENCE COPPÉE (*F. P.* 166 424, 172 400) gearbeitet, und besonders die SOC. RICARD ALLENET ET CIE., Distilleries des Deux Sevères (*Bull. Assoc. Chimistes Sucr. Dist.* **1924**, 403), haben das Verfahren sehr gut durchgebildet. In Amerika bearbeitete die INDUSTRIAL ALCOHOL CO., New-York, die gleiche Aufgabe (*E. P.* 205 747, 231 984).

Unter den zahlreichen Verfahren, die zur großtechnischen Herstellung von absolutem Alkohol ausgearbeitet worden sind, hat sich das Destillationsverfahren zweifellos am besten bewährt, und es wurden 1926 in Frankreich schon 250 000 *hl* absoluter Alkohol darnach hergestellt. Immerhin sind auch bei diesem Verfahren die Ausbeuten an absolutem Alkohol nur etwa 35%, der Aufwand an Heizdampf (30–35 *kg* Kohle = 240–280 *kg* Dampf [*Chim et Ind.* **1926**, H. 3 bis Sept., S. 358] an anderer Stelle [GUINOT, s. o. bei Glycerin] dagegen 135 *kg* Dampf) hoch und die Betriebsführung schwierig, da nur bei ganz gleichmäßiger, störungsfreier Destillation das Ziel erreicht wird.

4. Destillationsverfahren nach V. KEUSSLER bei 10 *Atm.* Druck.

Dieses neueste Verfahren nach V. KEUSSLER (*Merck, D. R. P.* 445 240; *Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **1927**, 925; *Ztschr. Spiritusind.* **1927**, Nr. 31) bedeutet durch die Anwendung der Druckdestillation gegenüber dem YOUNGschen einen Fortschritt in doppelter Hinsicht. Der Überdruck bewirkt einmal eine Verschiebung der Dampfzusammensetzung in dem Sinne, daß im Destillat der Wassergehalt und in verhältnismäßig geringem Maß auch der Alkoholgehalt steigt, während der Benzolgehalt abnimmt. Außerdem wird auch die rein betriebsmäßige Durchführung der Destillation bei Anwendung von Überdruck erleichtert; denn sie verläuft ruhiger und gleichmäßiger als ohne Druck und ist weniger empfindlich gegen Schwankungen des Heizdampfdruckes und der Rücklaufmenge. Ein weiterer wichtiger wärmetechnischer Vorteil bei der Druckdestillation ist die Möglichkeit, den Heizdampf in 2 Stufen auszunutzen.

Bei der Druckdestillation genügt ein Zusatz von 25 Raumteilen Benzol, um durch Destillation bei 10 *Atm.* Überdruck den Spiritus vollkommen zu entwässern. Als erstes Destillat geht bei 144° ein ternäres Gemenge über, das 18 *Gew.-%* (15,8 Raumteile) Wasser, 21,3 *Gew.-%* (23,7 Raumteile) Alkohol und 60,7 *Gew.-%* (60,5 Raumteile) Benzol enthält. Der mit dem Benzol übergehende Spiritus hat jetzt also nur 54,2 *Gew.-%* Gehalt gegenüber 72 *Gew.-%* bei dem gewöhnlichen Verfahren. Wenn kein Wasser mehr in der Blase vorhanden ist, würde bei einer Weiterführung der Destillation unter 10 *Atm.* Überdruck der *Kp* des verbleibenden binären Gemisches, Alkohol mit dem Überschuß an Benzol, auf 149° steigen und ein zweites Destillat von der Zusammensetzung 62 *Gew.-%* (63,3 Raumteile) Alkohol und 38 *Gew.-%* (36,7 Raumteile) Benzol übergehen. Da es sich in diesem Abschnitt der Destillation jedoch nur noch darum handelt, den Benzolüberschuß abzutreiben, und da bei einer Destillation ohne Druck der Anteil des Benzols im Destillat höher ist (76,6 *Gew.-%*), so ist es zweckmäßig, nunmehr ohne Druck weiterzudestillieren, bis der Blaseninhalt benzolfrei ist. Als Blasenrest bleibt wiederum reiner wasserfreier Alkohol zurück. Die Aufarbeitung und Verwendung des ersten und zweiten Destillates wird ebenso wie bei dem YOUNGschen Verfahren vorgenommen.

Eine ununterbrochen arbeitende Einrichtung für eine Tagesleistung von 25 000 *l* wasserfreiem Alkohol, die nach dem Grundsatz der Druckdestillation arbeitet, ist in Abb. 234 dargestellt. Von den Anlagen französischer oder amerikanischer Bauart unterscheidet sie sich grundsätzlich darin, daß die Entwässerung des Sprits und das Abdestillieren des Benzolüberschusses getrennt in zwei hintereinandergeschalteten Säulen vorgenommen wird, von denen die 1. unter 10 *Atm.* Überdruck steht, während die 2. bei Atmosphärendruck arbeitet; fernerhin dadurch, daß der Sprit mit dem Benzol in einem besonderen Ansatzgefäß in der dem Destillationsdruck entsprechenden Zusammensetzung erst gemischt wird, bevor er der Drucksäule zugeführt wird. Eine genaue Nachprüfung der Zusammensetzung, die für den Gang der Destillation und die Ausbeute wichtig ist, wird dadurch möglich.

Die Anlage arbeitet demnach folgendermaßen:

Aus dem Ansatzgefäß *a* saugt eine 10stufige Kreiselpumpe *b* das Gemisch Sprit-Benzol an und drückt es über den Heißwasservorwärmer *c* und eine im Kopf der Hochdrucksäule *e* eingebaute Vorheizschlange dieser unaufhörlich zu. Das Gemisch Alkohol-Wasser-Benzol fließt entgegen den aufsteigenden Dämpfen über die Böden der Säule hinab und wird dabei von seinem Wassergehalt befreit. In der durch Dampfschlangen beheizten Hochdruckblase *d*, die ebenso wie die Säule *e* und der Rücklaufkühler *f* unter einem Eigendampfüberdruck von 10 *Atm.* steht, sammelt sich ein Gemisch von absolutem Alkohol und dem überschüssigen Benzol, während das Destillat, stark wässeriger Spiritus mit der Hauptmenge des Benzols, in der angegebenen Zusammensetzung nach Entspannung durch das Drosselventil *g* über den Schlußkühler *h* die Geräte verläßt. Das in der Hochdruckblase sich sammelnde Gemisch wird über einen regelnden Kondenstopf der Niederdrucksäule *k* stetig zugeführt. Nachdem hier das Benzol abgeschieden ist, sammelt sich in der Blase *i* wasser- und benzolfreier Alkohol und wird, wiederum durch einen regelnden Kondenstopf, über den Schlußkühler *l* als Enderzeugnis abgezogen und dem im Keller liegenden Vorratbehälter zugeführt.

Das Destillat der Säule *e* wird in dem Scheidetrichter *m* in benzolfreien, wässerigen Spiritus (unten) und reines Benzol (oben) getrennt. Der Spiritus fließt über einen Wärmeaustauscher *n* der ununterbrochen arbeitenden Rektifiziersäule *o* zu. Der zurückgewonnene Sprit kehrt mit dem Benzol aus dem Scheidetrichter und dem Destillat der Niederdrucksäule *k* (Alkohol-Benzol) in das Ansatzgefäß *a* zurück. Dem Ansatzgefäß fließt außerdem über ein Schwimmerventil Frischspiritus aus einem neben der Säule *e* stehenden, in Abb. 234 nicht sichtbaren Hochbehälter zu. Der Behälter *p*

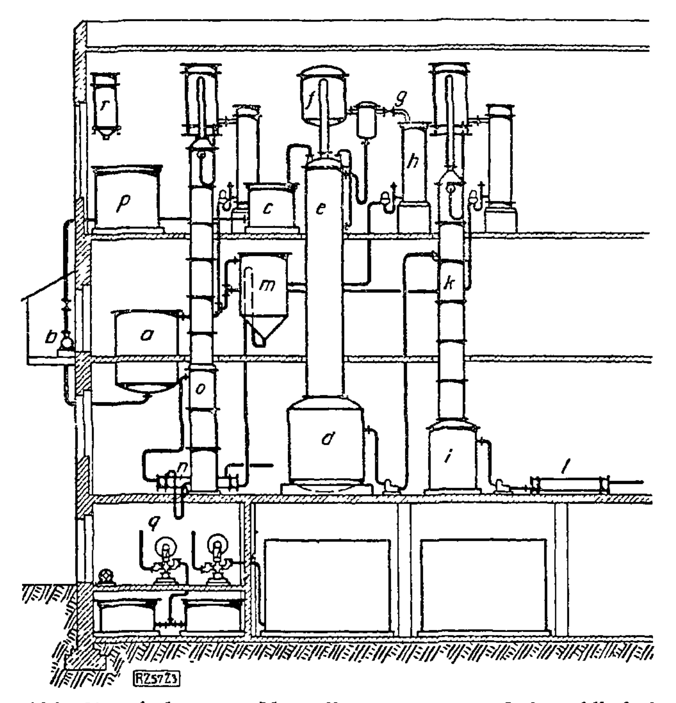


Abb. 234. Anlage zur Herstellung von wasserfreiem Alkohol nach dem Druckverfahren.
a Ansatzgefäß; *b* Kreiselpumpe; *c* Heißwasservorwärmer; *d* Hochdruckblase; *e* Hochdrucksäule; *f* Rücklaufkühler; *g* Drosselventil; *h* Schlußkühler; *i* Blase; *k* Niederdrucksäule; *l* Schlußkühler; *m* Scheidetrichter; *n* Wärmeaustauscher; *o* Rektifiziersäule; *p* Benzolbehälter; *q* Pumpenraum; *r* Kühler für die Entlüftungsleitung.

enthält das zur Inbetriebsetzung nötige Benzol. Die beiden Behälter werden durch die Pumpen im Pumpenraum *q* aus den im Keller liegenden Vorratbehältern gespeist. Sämtliche Behälter und Rohrleitungen sind an eine Entlüftungsleitung angeschlossen, die über den Kühler *r* ins Freie führt.

Über die Wärmewirtschaft dieser Anlage vgl. O. v. KEUSSLER, *Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **1927** 927. Der Verbrauch an Dampf beträgt 140 *kg* für 1 *hl* absoluten Alkohol. In dieser Dampfmenge ist der Aufwand für die eigentliche Entwässerung des Sprites mit Benzol und die Rektifikation des anfallenden, wässerigen Spiritus enthalten. Über die Wasserbestimmung in Benzol-Spiritus-Gemischen, die zur Betriebskontrolle erforderlich, s. D. PETERS, *Ztschr. angew. Chem.* **1927**, 1011.

Die erste Großanlage, die nach dem Benzoldruckverfahren arbeitet, wurde von *Merck* in der Spritfabrik Adlershof-Berlin der Reichsmonopolverwaltung für Branntwein errichtet. Sie liefert 24000 bis 25000 *l* absoluten Alkohol täglich und ist seit Anfang 1927 im Dauerbetrieb.

Da die in hochgradigem Rohsprit noch vorhandenen Verunreinigungen, wie Methylalkohol, Fuselöle, sowohl bei der Druckdestillation als auch bei dem Verfahren nach YOUNG (GUINOT, *Chim. et Ind.* **15**, 323 [1926]) mit dem ersten Destillat übergehen, kann aus diesem in einem Fabrikationsgange reiner wasserfreier Alkohol erhalten werden. Die Verunreinigungen (Fuselöle) finden sich dabei im wässerigen Spiritus wieder und werden bei dessen Rektifikation wie üblich abgezogen. Da die Herstellung von absolutem Alkohol nach den neuesten Verfahren mit gleichzeitiger Reinigung billiger ist als die Reinigung des Rohsprits durch Verdünnung auf Spiritus von 50 *Gew.-%* und erneute Rektifikation, so kann reiner wasserfreier Alkohol billiger hergestellt werden als Feinsprit von hohem Reinheitsgrad.

Nach neueren Mitteilungen soll auch der Dampfverbrauch bei diesen neuesten Herstellungsverfahren für wasserfreien Alkohol ganz erheblich niedriger liegen als bei den gewöhnlichen Methoden der Rektifikation, bei denen ein 93—95 gewichtsprozentiger Feinsprit unter gleichzeitiger Abscheidung der Fuselöle erhalten wird.

IX. Alkoholerträge in den Brennereien.

Würden die vergärungsfähigen Kohlehydrate bei der Gärung gemäß der Gleichung:

$$C_6H_{12}O_6 = 2\,C_2H_6O + 2\,CO_2$$

ohne Bildung von Nebenprodukten in Alkohol und Kohlensäure gespalten, so müßten geben

100 *kg* Traubenzucker	64,39 *l* Alkohol	100 *kg* Rohrzucker	67,76 *l* Alkohol
100 „ Maltose	67,76 *l* „	100 „ Stärke oder Dextrin . .	71,54 *l* „

Diese sog. theoretische Ausbeute kann indessen im praktischen Brennereibetriebe nicht erreicht werden, da man immer mit bestimmten Verlustquellen, die größtenteils in der Physiologie des Gärprozesses begründet sind, rechnen muß.

Die praktisch erreichbare Ausbeute ist abhängig von der Einrichtung der Brennerei, dem jeweils angewendeten Betriebsverfahren und vor allen Dingen von dem Gärverfahren und der Art der Gärgefäße.

Je nachdem die Brennereien mit offenen, abgedeckten oder geschlossenen Gärbottichen (Gärkesseln) arbeiten, werden folgende Ausbeuten erreicht:

100 *kg* eingemaischter Stärke geben bei der Gärung:

Im offenen Bottich 60 *l* Alkohol = 83,9% der theoretischen Ausbeute, im abgedeckten Bottich 63 *l* Alkohol = 88,1% der theoretischen Ausbeute, im geschlossenen Bottich (Gärkessel) 67 *l* Alkohol = 93,6% der theoretischen Ausbeute.

Wenn für die mannigfaltigen Rohmaterialien, die in der weitverzweigten Spiritusindustrie verwendet werden, ein mittlerer Gehalt an gärungsfähigen Kohlehydraten zugrunde gelegt wird, so kann man bei moderner Betriebsführung und gut eingerichteten Brennereien bei den einzelnen Rohstoffen mit nachstehenden Durchschnittsausbeuten aus 100 *kg* Rohmaterial im Mittel rechnen:

	Liter		Liter		Liter
Kartoffeln	11,5–12,0	Helianthi	8,0–10,0	Himbeeren	3,0
Trockenkartoffeln	36,0–38,0	Rohzucker	62,0	Heidelbeeren	3,0
Gerste	31,0–33,0	Zuckerrüben	4,8–10,8	Brombeeren	2,8–3,9
Roggen	33,0–34,0	Rübenmelasse	28,5	Maulbeeren	5,0
Weizen	34,0–35,0	Zuckerrohr	8,0–11,0	Preißelbeeren	0,8–1,0
Hafer	28,0–30,0	Zuckerrohrmelasse	32,0–36,0	Weintrauben	8,0
Mais	34,0–36,0	Äpfel	4,7	Zichorienwurzeln	1,0–2,5
Reis	38,0	Birnen	5,0	Mohrrüben	3,8
Dari	38,0	Zwetschen	6,5	Johannisbrot	20,0–28,5
Manioka	38,0–40,0	Pflaumen	8,5	Korinthen	30,0–37,0
Buchweizen	30,0–36,0	Reineclauden	5,5	Feigen	9,3
Erbsen	24,0	Mirabellen	5,2	Datteln	28,0–29,0
Kastanien	25,0	Pfirsiche	4,7	Mowra flowers	34,5
Eicheln	20,0	Aprikosen	5,5	Bananen	36,0
Pülpe	2,5	Kirschen	6,0	Bananenmehl	41,0
Bataten	4,0–12,0	Stachelbeeren	4,2	Wein	8,0–15,0
Topinambur	7,0–9,0	Johannisbeeren	3,4	Bier	1,0–4,0

X. Die Schlempe.

In der Schlempe verbleiben die sämtlichen Bestandteile der Rohmaterialien mit Ausnahme derjenigen Kohlehydrate, die durch die Gärung in Alkohol und Kohlensäure zersetzt sind. Die Schlempe enthält daher die Summe aller derjenigen Stoffe, die nicht gärungsfähig oder nicht vergoren sind, neben den im Maischprozeß und während der Gärung gebildeten Umwandlungsprodukten. Die Trockensubstanz der Schlempe besteht vorwiegend aus den Schalen der Kartoffeln, den Hülsen der Körner und des Malzes, den Eiweißstoffen der Kartoffeln und des Getreides und der durch den Destillationsprozeß abgetöteten Hefenzelle. Neben sehr geringen Mengen von Zucker und Dextrinen verbleiben in der Schlempe auch noch die Fette und Salze der Rohmaterialien und die Nebenerzeugnisse der Gärung, soweit sie nicht als flüchtige Bestandteile bei dem Destillationsprozeß mit in den Spiritus übergegangen sind.

Verwertung der Schlempe aus stärkemehlhaltigen Rohstoffen. Die bei der Verarbeitung stärkemehlhaltiger Rohstoffe abfallenden Schlempen sind als ein Futtermittel von außerordentlich hohem Nährwert zu bezeichnen, das mit bestem Erfolge an landwirtschaftliche Nutztiere aller Art verabreicht wird.

Die chemische Zusammensetzung der Schlempen und der hierauf basierende Gehalt an wertbestimmenden Bestandteilen unterliegt sehr großen Schwankungen. Beide sind in erster Linie von der Art der Rohstoffe abhängig. Von besonderer Bedeutung hierfür ist auch die Konzentration der Maische, die Konstruktion des Destillationsapparates und die sonstige Einrichtung und Arbeitsweise der Brennerei. Der Destillationsapparat ist für den Gehalt an Extrakt insofern von wesentlicher Bedeutung, als die Konzentration der Schlempe von dem Dampfverbrauch bzw. von der Ausnutzung des Dampfes im Apparate abhängt und auch davon, ob das

Lutterwasser in die Schlempe zurückläuft oder wie bei den 2teiligen Apparaten weggelassen wird.

Aus 100 *l* Maischen entstehen:

1. Bei einem 2teiligen, kontinuierlichen Destillierapparat . . . 100 *l* Schlempe
2. „ „ 1teiligen, „ „ . . . 110 „ „
3. „ „ Blasenapparat . . . . 140 „ „

Bei einem normal funktionierenden, kontinuierlichen Destillierapparat fallen im Durchschnitt bei der Erzeugung von 1 *hl* Weingeist (100%ig) etwa 12,5 *hl* Schlempe ab.

Vor allem wird die Zusammensetzung der Schlempe beeinflußt von der Arbeitsweise. Je besser die Rohmaterialien aufgeschlossen werden und je besser die Vergärung ist, umso geringer wird der Gehalt der Schlempe an Kohlehydraten sein. Je schlechter die Rohmaterialien aufgeschlossen werden, umso größer ist ihr Gehalt an solchen.

Nach älteren Arbeiten von DIETRICH und KÖNIG können folgende Zahlen als Mittelwerte für die Zusammensetzung der wichtigsten Schlempearten gelten:

	Kartoffel-schlempe	Roggen-schlempe	Mais-schlempe	Weizen-schlempe
Wasser	94,3	92,2	91,3	89 0
Rohprotein	1,2	1,7	2,0	2,2
Fett	0,1	0,4	0,9	0,6
Stickstofffreie Extraktstoffe . .	3,1	4,6	4,5	7,1
Rohfaser	0,6	0,7	0,8	0,7
Asche	0,7	0,4	0,5	0,4

Der Futterwert der Schlempe ist abhängig von ihrem Gehalt an stickstoffhaltigen Stoffen, Kohlehydraten und Fett. Im allgemeinen sind die Kartoffel- und Getreideschlempen sehr stickstoffreiche Futtermittel. Über den Futterwert der Schlempen liegen exakte Versuche von ZUNTZ und VÖLTZ vor. Zu seinen Versuchen mit Maisschlempe (*Ztschr. Spiritusind.* **1913**, 47) verwendete VÖLTZ eine Trockenschlempe von folgender Zusammensetzung:

Trockensubstanz .	95,91	Rohprotein . . .	32,21	*N*-freie Extrakt-	
Asche	4,69	Rohfett	10,67	stoffe	39,24
Org. Substanz . .	91,22	Rohfaser	9,10		

Als Ausgangsmaterial wurden 84% Mais und 16% Gerste verwendet. Der Schlempewert betrug für 100 *kg* Ausgangsmaterial 4,67 M., während der Futterwert des letzteren selbst 17,06 M. betrug.

Nach VÖLTZ (Jahrbuch des Vereines der Spiritusfabrikanten 1912) berechnet sich der Wert der Kartoffelschlempe für 100 *kg* Ausgangsmaterial auf 1,10—1,20 M. und beträgt ungefähr $^1/_4$—$^1/_3$ des Geldwertes des Ausgangsmateriales. Der Verdauungskoeffizient ist bei der Schlempe höher als beim Rohmaterial und beträgt nach VÖLTZ für Kartoffelschlempe (durch Tierversuch mit Schafen festgestellt):

	Org. S.	Rohprotein	*N*-freie org. S.
Ausgangsmaterial	69	30	71,4
Schlempe	84	62	93,4

Nach ZUNTZ an Rindern festgestellt, beträgt er 67. Er ist jedoch sehr abhängig von der Menge und Art des verabreichten Beifutters.

Die Schlempe ist ein äußerst gesundes Futter, jedoch nur, wenn sie im unverdorbenen Zustande verfüttert wird. Da sie einen guten Nährboden für Mikroorganismen bildet, muß dafür Sorge getragen werden, daß eine Infektion nach dem Verlassen des Destillationsapparates vermieden wird. Dies kann man erreichen, wenn man die Schlempe bei Temperaturen nicht unter 62,5° aufbewahrt oder sie rasch unter 15° herunterkühlt. In den meisten Fällen wird sie im frischen Zustande verfüttert oder warm aufbewahrt; in einigen Großbetrieben des Auslandes wird sie auch getrocknet und bildet in dieser Form einen geschätzten Handelsartikel. Nach KELLNER gibt man an Mastochsen bis 60 *l*, Milchkühe und Zugochsen bis 40 *l*, an Mastschafe und Mastschweine 2—3 *l* pro Tag. Arbeitspferde erhalten 10—15 *l*.

In früheren Zeiten wurde bei Verfütterung von Schlempe beim Vieh oft das Auftreten von Schlempekrankheiten beobachtet, von denen die Schlempemauke die häufigste war. Über die Ursache der letzteren gehen die Ansichten weit auseinander. Bei dem heutigen Stande unserer Brennereitechnik sind die Fütterungsmethoden derart vervollkommnet, daß derartige Schlempekrankheiten fast gar nicht mehr auftreten. In neuerer Zeit werden vielfach unberechtigte Angriffe gegen die Schlempefütterung erhoben, mit der Behauptung, daß die Milch hierdurch verdünnt und verschlechtert werde. Diese Behauptungen sind absolut unzutreffend.

Bei der Fortleitung der Schlempe vom Destillierapparat nach den Ställen ist in erster Linie darauf zu achten, daß sie in möglichst heißem Zustande in die Krippen der einzelnen Futterstellen

gelangt. Ebenso darf die Schlempe auf ihrem Wege nur saubere Behälter und Leitungen passieren, so daß sie als ein in hygienischer Beziehung völlig einwandfreies Futter den Tieren verabreicht wird.

Die heiße Schlempe läuft vom Destillierapparate entweder in eine Schlempegrube, von wo sie mittels Pumpe in den Stall befördert wird, oder in ein Montejus (Saftheber), von wo sie mittels Dampfdrucks in den Stall gelangt.

An Stelle des Montejus verwendet man in neuerer Zeit auch den Schlempeheber von R. HÜBNER, Züllichau (Abb. 235).

Die aus dem Destillierapparat abfließende Schlempe tritt durch das Eintrittsventil *1* in den Heber ein. Mit dem Ansteigen der Flüssigkeit im Heber wird ein in diesem befindlicher Schwimmer gehoben, welcher mit einer Stange fest in Verbindung steht. Die Schwimmerstange bewegt bei ihrem Aufwärtssteigen einen Hebel, welcher mit einem Schaltwerk *2* derart gekuppelt ist, daß dieses bei seiner höchsten Stellung einen Dreiwegeschieber so einschaltet, daß direkter reduzierter Dampf in den Heber eintreten kann und auf die Flüssigkeit drückt. Hierdurch wird die Flüssigkeit durch das Austrittsrückschlagventil *3* durch eine anschließende Leitung nach dem Schlemperereservoir befördert. Mit dem Sinken des Flüssigkeitsspiegels bewegt sich auch der Schwimmer abwärts und nimmt den Hebel mit nach unten, welcher alsdann in seiner niedrigsten Stellung durch das Schaltwerk den Dreiwegeschieber wieder so betätigt, daß der Kesseldampf abgesperrt und eine Verbindung mit dem Brennapparat hergestellt wird, durch welche der in dem Heber befindliche Dampf dem Destillierapparat zur weiteren Ausnutzung zuströmt. Dieses Spiel wiederholt sich stets von neuem.

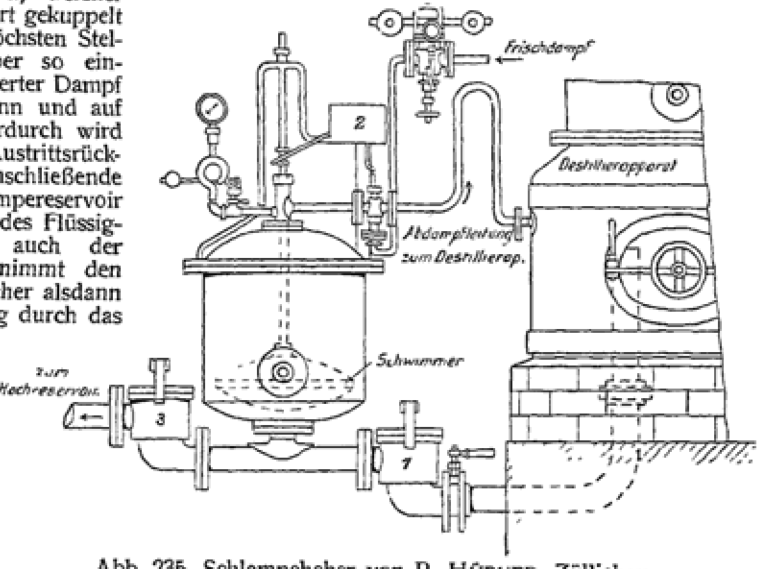


Abb. 235. Schlempeheber von R. HÜBNER, Züllichau.

Wie aus vorstehender Beschreibung ersichtlich, ersetzt der Heber gleichzeitig Schlemperegulator und Montejus oder Schlemperegulator und Pumpe. Der Apparat arbeitet vollständig automatisch und stellt in jedem Falle eine wesentliche Vereinfachung des Brennereibetriebes dar. Man kann mit ihm Schlempe etwa 650 *m* weit bzw. 20 *m* hoch befördern.

Schlempetrocknung. Für landwirtschaftliche Brennereien, die ihre Schlempe nicht veräußern dürfen, ist das Schlempetrocknen für den eigenen Bedarf der hohen Kosten wegen unlohnend. Gewerbliche Brennereien dagegen sind teilweise zur Schlempetrocknung übergegangen, sofern keine Möglichkeit gegeben war, die Schlempe in frischem Zustande abzusetzen. Da sehr große Wassermengen zu verdampfen sind, ist die Trocknung eigentlich nur lohnend für Großbetriebe.

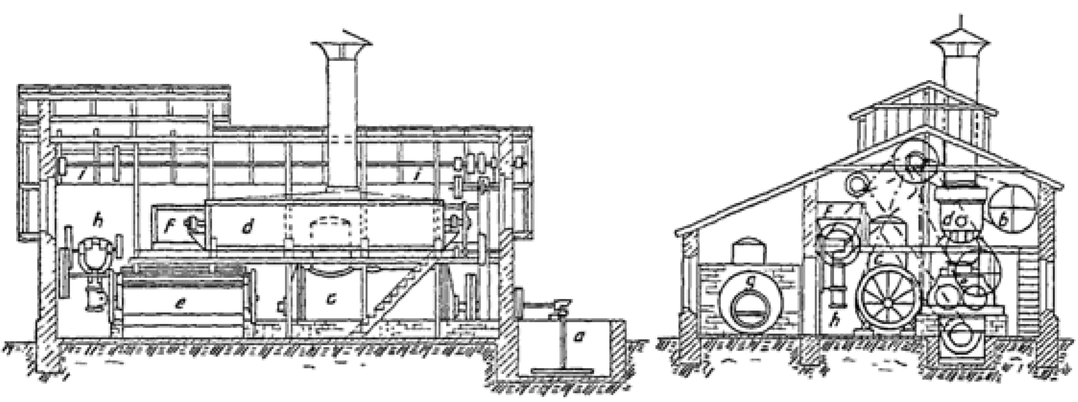


Abb. 236. Schlempetrockenanlage der ACTIEN-MASCHINENBAU-ANSTALT VORM. VENULETH & ELLENBERGER, Darmstadt. Pro Stunde 1200 *l* Schlempe trocknend.

a Schlempegrube; *b* Schlempepumpe; *c* Verdampfapparat; *d* Eindickapparat; *e* Trockenapparat; *f* Nachtrockenapparate; *g* Dampfkessel; *h* Dampfmaschine; *i* Transmission.

Bei dem in der Praxis angewendeten Verfahren wird entweder die Schlempe, so wie sie vom Apparat kommt, getrocknet, so daß alle in ihr enthaltenen gelösten und ungelösten Stoffe in dem Trockenprodukt wiedergewonnen werden, oder es wird durch Absetzenlassen, Abfiltrieren oder Abpressen der größte Teil des flüssigen Bestandteiles der Schlempe von dem ungelösten Teile getrennt und dann nur letzterer getrocknet. Bei dem letzteren Verfahren wird natürlich erheblich Dampf gespart.

Abb. 236 und 237 stellen Schlempetrocknungsanlagen der Firma VENULETH & ELLENBERGER in Darmstadt dar.

Bei Abb. 236 wird die Schlempe mittels Pumpe *b* aus der Schlempegrube *a* nach dem Verdampfapparat *c* und von da nach dem Eindickapparat *d* befördert. Hier wird sie durch Abdampf oder Frischdampf eingedickt und kommt dann nach dem Trockenapparat *e*, der aus zwei geheizten, gegeneinander drehbaren gußeisernen, mit Schabemessern versehenen Walzen besteht. Die getrocknete Schlempe gelangt schließlich in die Nachtrockenapparate.

Abb. 237 stellt eine Schlempetrocknungsanlage nach dem Abpreßverfahren dar.

Die Schlempe wird aus den Vorratsreservoiren nach einem Rührbassin gefördert, wo sie durch Rührwerke in steter Bewegung gehalten wird, damit sie in gleichmäßiger Konsistenz von der Pumpe *b* der Filterpresse *c* zugeführt werden kann. Hier werden die Schwebestoffe als Preßkuchen gewonnen, während das abgepreßte Wasser nach einem Kanal abfließt oder zum Tränken des Viehes benutzt wird. Die Schlempekuchen werden zum Trocknen auf den Walzentrockenapparat *e* gebracht.

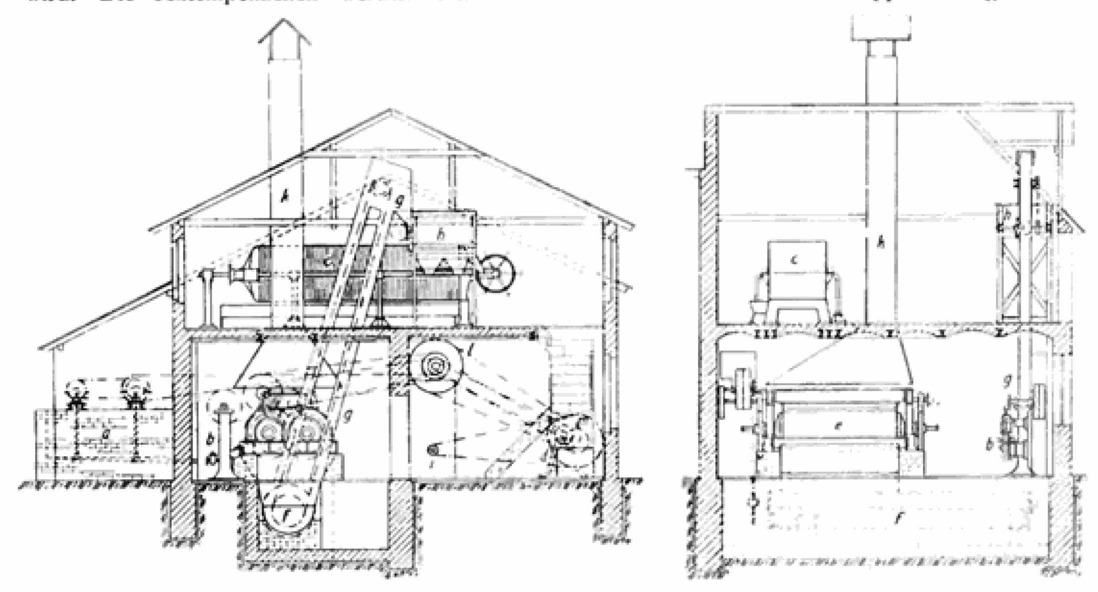


Abb. 237. Schlempetrockenanlage nach dem Abpreßverfahren der ACTIEN-MASCHINENBAU-ANSTALT VORM. VENULETH & ELLENBERGER, Darmstadt.
a Schlempezwischengefäß; *b* Schlempepumpe; *c* Filterpresse; *d* Waschmaschine für Filtertücher; *e* Trockenapparat; *f* Nachtrockenmulde; *g* Elevator für getrocknete Schlempe; *h* Sichtmaschine; *i* Elektromotor; *k* Dunstschlot; *l* Haupttransmission; *m* Vorgelege.

Von hier fällt die getrocknete Schlempe in eine Mulde *f*, welche die Schlempe noch etwas nachtrocknen läßt und zugleich als Transportvorrichtung dient. Sie bringt die getrocknete Schlempe einem Elevator *g* zu, welcher sie nach der Sichtmaschine *h* hebt. Hier werden die größeren Teile von der absackfähigen Schlempe geschieden und letztere zugleich eingesackt, worauf die Schlempe gelagert werden kann. Zum Waschen der Filtriertücher der Filterpresse dient die Filtertücherwaschmaschine *d*.

Zum Abführen der beim Trocknen über dem Apparat entstehenden Dämpfe ist ein Dunstschlot *k* angeordnet, welcher bis über das Dach des Gebäudes geführt ist und die Dämpfe ins Freie ableitet. Die Gesamtanlage wird durch die Transmission *l* angetrieben, welche durch einen Elektromotor oder eine Dampfmaschine von *m* her bewegt werden kann. Die ganze Anlage ist im Anschluß an eine Brennerei gebaut, deren Dampfkessel auch die Trocknerei mit Dampf versieht. Die Anlagen können jedoch auch selbständig für sich gebaut werden.

Verwertung der Melasseschlempe. Die Melasseschlempe kann nicht wie die Schlempe aus stärkemehlhaltigen Rohstoffen als Futtermittel verwertet werden. Einmal ist ihr Futterwert nur sehr gering, dann aber macht sie ihr hoher Gehalt an Mineralstoffen für die Verfütterung ganz ungeeignet.

In den meisten Melassebrennereien wird daher, sofern sie mit Landwirtschaft verbunden sind, die Schlempe nach der Abkühlung als Dung aufs Feld gefahren. In anderen Brennereien wieder, denen die Möglichkeit der Verwertung als Düngemittel nicht gegeben ist, wird die Schlempe in Verdampfern eingedickt und zur Gewinnung von Schlempekohle verbrannt, die weiter auf Pottasche verarbeitet wird. In einigen Betrieben wird auch noch der Stickstoff der Melasseschlempen auf Ammoniak und Cyanverbindungen (s. d.) verwertet. Für eine einzelne Melassebrennerei ist dieses Verfahren nicht lohnend. Es wird daher die in den einzelnen Brennereien auf die ursprüngliche Konzentration der Melasse eingedickte Schlempe an die besonders hierfür eingerichteten Fabriken abgeführt. Nach einigen älteren Verfahren (WENCK, RIVIÈRE, EFFRONT u. a.), die heute wohl kaum noch angewendet werden, konnte die eingedickte Melasseschlempe auch auf Melasseschlempedünger verarbeitet werden, für den die Absatzmöglichkeiten allerdings nur gering waren.

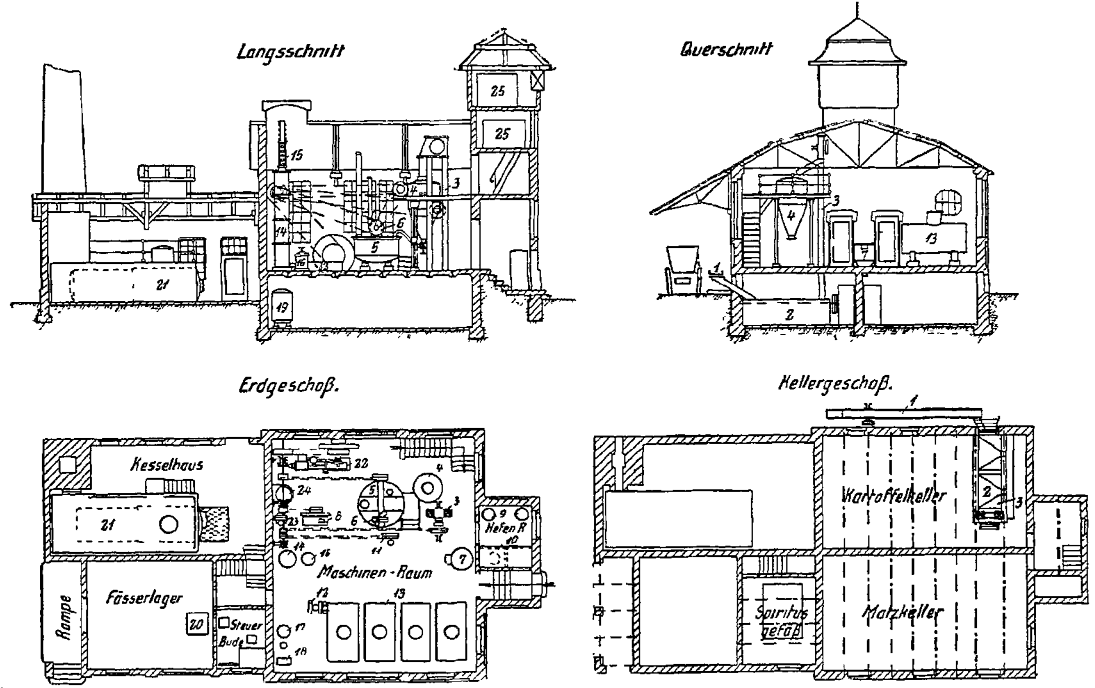


Abb. 238. Kartoffelbrennerei für 500 *l* Alkohol von A. WAGENER, Kustrin-Neustadt.
1 Schüttelrinne; *2* Wäsche; *3* Kartoffelelevator; *4* Henze; *5* Vormaischbottich; *6* Ventilator; *7* Quellstock; *8* Malzquetsche; *9* Hefengefäße; *10* Wärmeschrank; *11* Süßmaischpumpe; *12* Dampfmaischpumpe; *13* Gärgefäße; *14* Destillierapparat; *15* Dephlegmator; *16* Schlemperegulator; *17* Spirituskühler; *18* Meßuhr; *19* Montejus; *20* Spirituswage; *21* Dampfkessel; *22* Dampfmaschine; *23* Speisewasserpumpe; *24* Vorwärmer; *25* Wassergefäße.

Zusammensetzung einer Melasseschlempekohle: Wasser 11,27%, $CaCl_2$ 10,19%, K_2SO_4 15,98%, K_2S 0,23%, K_3PO_4 0,81%, K_2CO_3 47,7%, Na_2CO_3 3,86%, Kohle, Eisen u. s. w. 11,47%. Die Rohasche wird auf Kugelmühlen zerkleinert, dann ausgelaugt und auf Kaliumsalze verarbeitet. Man erhält aus 100 *kg* Melasse: 6 *kg* Pottasche, 2 *kg* Kaliumsulfat, 1 *kg* Kaliumchlorid, 1 *kg* Soda. Über Einzelheiten s. Kaliumcarbonat.

Über die Verarbeitung der eingedickten Schlempe auf Ammoniak und Blausäure s. Cyanverbindungen.

XI. Bau und Einrichtung der Brennereien.

Obwohl die verschiedenen Gattungen von Brennereien alle das gleiche Hauptprodukt, wenn auch in verschiedener Beschaffenheit, herstellen, so sind doch die Einzeleinrichtungen und die bauliche Anordnung den verschiedenen Rohmaterialien entsprechend in mancher Beziehung voneinander abweichend. Außer dem Dampf-

kessel und der Betriebsmaschine sind bestimmte Apparattypen, wie Henze-Dämpfer, Vormaischbottich, Gärgefäße, Hefengefäße u. dgl., allen Brennereien gemeinsam. Dagegen ist die Form und Größe aller dieser Apparate und ihre wechselseitige Anordnung untereinander in den verschiedenen Betrieben sehr mannigfaltig.

Die Art der Einrichtung der Brennerei ist in großen Zügen festgelegt durch die Rohstoffe (Kartoffeln, Mais, Getreide, Melasse u. s. w.), die in ihr verarbeitet, und die Erzeugnisse, die in ihr hergestellt werden sollen (Rohspiritus, Trinkbranntwein, Feinsprit, Hefe u. s. w.). Alle stärkemehlhaltige Rohstoffe verarbeitenden Brennereien, die in Deutschland vorwiegend landwirtschaftlichen Charakter tragen, sind daher in dem Bau und in ihren Einrichtungsteilen in der Regel auf eine bestimmte Grundform und auf bestimmte Normaltypen von Apparaten zurückzuführen, die in allen Betrieben wiederkehren und sich nur, entsprechend dem Betriebsumfang der einzelnen Brennereien, durch ihre Größe unterscheiden. Ungleich mannigfaltiger wiederum sind diese Verhältnisse für gewerbliche Brennereien.

Bei dem Neubau oder dem Umbau einer Brennerei muß außerdem in erster Linie noch berücksichtigt werden die Größe des Betriebsumfanges, da diese Zahlen

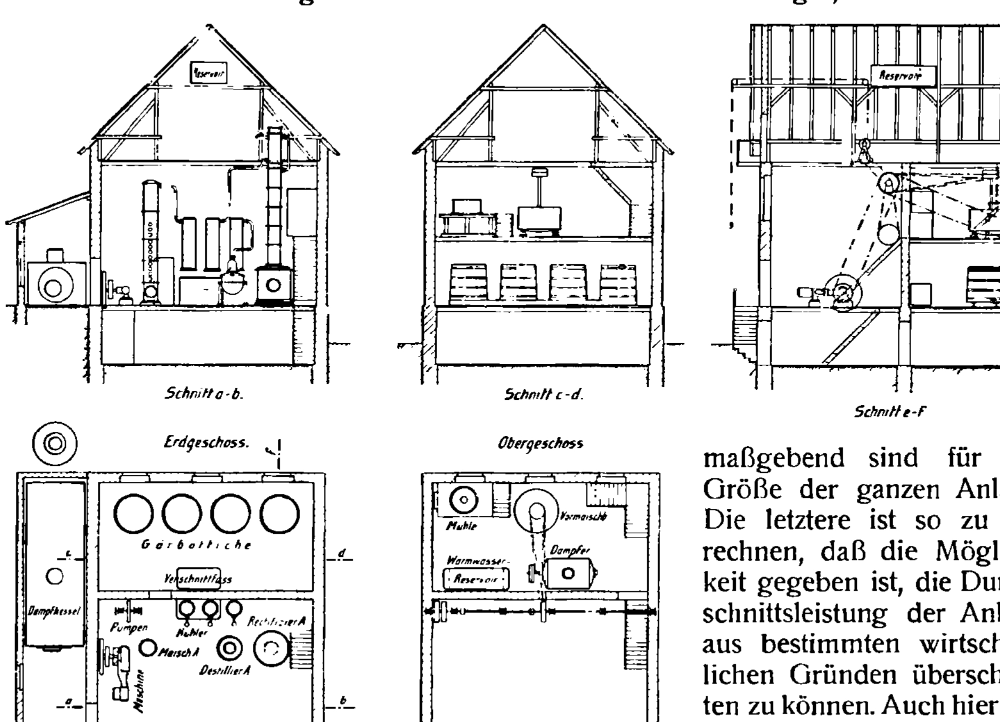


Abb. 239. Plan einer Kornbrennerei von Gebr. Becker in Beckum i. W.

maßgebend sind für die Größe der ganzen Anlage. Die letztere ist so zu berechnen, daß die Möglichkeit gegeben ist, die Durchschnittsleistung der Anlage aus bestimmten wirtschaftlichen Gründen überschreiten zu können. Auch hier besteht schon wieder ein prinzipieller Unterschied zwischen landwirtschaftlichen und gewerblichen Brennereien insofern, als die ersteren aus landwirtschaftlichen und fütterungstechnischen Gründen an eine sich vorwiegend auf die Wintermonate erstreckende Kampagne beschränkt bleiben müssen, während die letzteren je nach der Konjunktur und den zur Verfügung stehenden Rohstoffen den Betrieb unterbrechen bzw. wieder aufnehmen können. Auch die tägliche Arbeitszeit ist in den einzelnen Gattungen von Brennereien grundverschieden. Während in landwirtschaftlichen Brennereien der regelmäßige Tagesbetrieb, der sich auf die Herstellung der frischen Maischen und das Abbrennen der reifen Maischen beschränkt, je nach der Stärke des zeitweiligen Betriebes in 4 bis höchstens 9^h beendet ist, wird in großen, gewerblichen Brennereien bei mehrmaligem Personalwechsel häufig der durchgehende Tag- und Nachtbetrieb zur Anwendung gebracht.

Bevor man an die Auswahl der einzelnen Maschinen und Apparate geht, muß daher unter Berücksichtigung aller in Frage kommenden Faktoren ein allgemeines Arbeitsprogramm aufgestellt werden, das den jeweiligen betriebstechnischen Verhältnissen der einzelnen Brennereigattungen Rechnung trägt.

Der in letzter Zeit häufig aufgetauchte und in Einzelfällen auch zur Durchführung gelangte Plan, aus Sparsamkeitsgründen sämtliche Brenngeräte in einem gemeinsamen Betriebsraum zu vereinigen (sog. „Einraumbrennerei"), ist aus betriebstechnischen und gärungstechnischen Gründen nicht zu billigen. Die in den Gärgefäßen befindlichen Hauptmaischen als auch die bei dem Kunsthefenverfahren bereiteten Hefenmaischen müssen von den großen Temperaturschwankungen, die in jedem Betriebsraum unvermeidlich sind, unabhängig sein, da sonst die Innehaltung der richtigen Gärtemperaturen unmöglich ist. Es müssen daher nach wie vor sowohl für die Aufstellung der Gärgefäße als auch für die Durchführung des Kunsthefenverfahrens besondere Räumlichkeiten in Form eines Gärraumes bzw. einer besonderen Hefekammer vorgesehen werden.

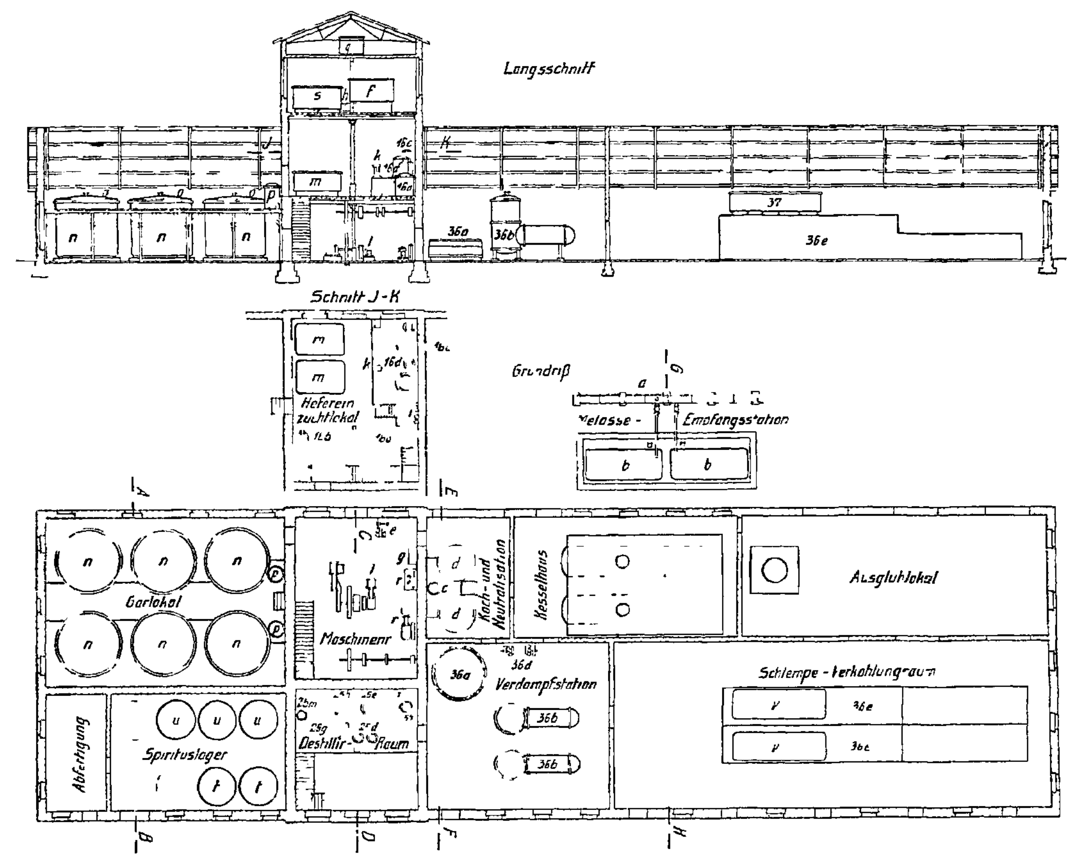


Abb. 240. Melassebrennerei, zur Erzeugung von 67 *hl* Spiritus in 24h, der MASCHINENBAU-A.-G. GOLZERN-GRIMMA.

a Melasseentleerungsrinne; *b* Melasseempfangsreservoire; *c* Melassepumpe mit Dampfbetrieb; *d* Koch- und Neutralisationsbottiche; *e* Schwefelsäurebottich; *f* Reservoir für verdünnte Melasse; *g* Duplex-Dampfpumpe; *h* Spiralkühler; *i* Mischeprouvetten; *k* Mischgefäße dazu; *l* Schieberluftkompressor; *m* Vorgärbottiche; *n* Gärbottiche; *o* Abdeckung dazu; *p* Kohlensäurewaschgefäß; *q* Kaltwasserreservoire; *r* Kaltwasserpumpen; *s* Kaltwasserreservoir; *t* Rohspiritusreservoire; *u* Feinspiritusreservoire; *v* Dickschlempereservoire; *16* komplette Hefereinzuchtanlage, bestehend aus: *16 a* Melassesterilisiergefäß, *16 b* Luftfiltrier- und Sterilisiergefäß, *16 c* kleine Hefereinzuchtanlage, *16 d* große Hefereinzuchtanlage u. s. w.; *25* Destillier-Rektifizierapparat, System GUILLAUME, bestehend aus: *25 a* kupferne stehende Maischedestillierkolonne, *25 b* kupferner Schlempeabflußregulator, *25 c* kupferne Vorlaufkolonne, *25 d* kupferner Akkumulator, *25 g* kupferne Entgeistungskolonne, *25 h* kupferne Rektifizierkolonne. *25 m* kupferner Spirituskühler u. s. w.; *36* komplette Schlempeverdampf- und Verkohlungsanlage, bestehend aus: *36 a* Schlempesammelbottich; *36 b* Schnellverdampfer (Double Effet), *36 d* Schlempepumpe mit Dampfantrieb, *36 e* Schlempeverbrennungsöfen mit Schlempeverdampfkammern.

Die Abb. 238, 239 und 240 zeigen die Liegepläne und die räumliche Anordnung der gesamten Apparate u. s. w. einer Kartoffelbrennerei, einer Getreidebrennerei und einer Melassebrennerei.

Vergällung. Man unterscheidet die vollständige und die unvollständige Vergällung von Branntwein. Bei der vollständigen Vergällung wird immer ein Gemisch von Pyridinbasen und Holzgeist verwendet, das je nach der Konzentration des Rohbranntweines dem letzteren in wechselnden Mengen zugesetzt wird.

Bei der unvollständigen Vergällung werden auf 100 *l* Weingeist bei der Verwendung zu gewerblichen Zwecken aller Art zugesetzt: 2,5 *l* Holzgeist oder 1 *l* Pyridinbasen oder 0,025 *l* Tieröl oder 1 *l* Terpentinöl oder 2 *l* Toluol oder 2 *l* gereinigtes Lösungsbenzol II oder 0,5 *kg* Centralit oder 1 *kg* Fichtenkolophonium.

Für die unvollständige Vergällung des zur Herstellung von Speiseessig benötigten Branntweines wird Essig verwendet mit der Maßgabe, daß in der zugesetzten Menge mindestens 6 *kg* wasserfreier Essigsäure und in 100 *l* des vergällten Branntweines höchstens 40 *l* Weingeist enthalten sind.

Sofern der unvollständig vergällte Branntwein noch zu besonderen Spezialzwecken verwendet werden soll, ist noch eine ganze Reihe anderer Vergällungsmittel, wie Harze, Äthylchlorid, Farbstoffe, Terpentinöl, Phthalsäureester, Milchsäureester u. s. w., zugelassen. Näheres hierüber findet sich in den vom Reichsmonopolamt für Branntwein herausgegebenen technischen Bestimmungen zu den Ausführungsbestimmungen zum Gesetz über das Branntweinmonopol vom 8. April 1922.

Verwendung. Ein wesentlicher Teil des erzeugten Alkohols wird noch immer für Trinkzwecke (Trinkbranntweine und Liköre) verbraucht. Große Mengen werden als Brennspiritus im Haushalt, zur Beleuchtung (Spiritusglühlicht) und besonders in den letzten Jahren als Motorbetriebsstoff verwendet. Auffallen muß, in welchem Umfang Alkohol in den Vereinigten Staaten dem Kühlwasser der Automobilmotoren zugesetzt wird, um sein Einfrieren im Winter zu verhindern („Anti-freeze"). Im Winter 1924/25 wurden diesem Zweck bei einer Zahl von 17 592 000 Automobilen rund 28 Million. Gallonen zugeführt. Für 1925/26 schätzte man den Verbrauch bei etwa 20 300 000 Automobilen auf 32—35 Million. Gallonen (*Chemische Ind.* **49**, 1126 [1926], **50**, 283 [1917]). Große Mengen Alkohol verbraucht ferner die Nitrocellulose- und Kunstseideindustrie. Weiter wird Alkohol zur Herstellung von Lacken, Parfümerien, Seifen, pharmazeutischen und medizinischen Präparaten, zum Konservieren von Früchten u. s. w. in gewaltigen Mengen verwendet, zum Umkrystallisieren zahlreicher technisch wichtiger Produkte.

Alkohol ist das Ausgangsmaterial für eine ganze Schar von industriell wichtigen Produkten, allen voran Essig, Äther sowie Essigester, ferner für Äthylen und seine Derivate. Äthylester der Ameisen-, Butter-, Milch-, Benzoe- und Phthalsäure werden hergestellt, um zumeist zur Erzeugung von Fruchtäthern und Parfümerien sowie in der Lackindustrie zu dienen. Alkohol ebenso wie Äthylchlorid, Diäthylsulfat, Toluolsulfosäureäthylester dienen als Alkylierungsmittel. Zur Herstellung von Chloral, Chloroform, Jodoform und Knallquecksilber wird ferner Alkohol gebraucht.

Volkswirtschaftliche Bedeutung der Spiritusindustrie. Die moderne Spiritusindustrie umfaßt im engeren Sinne die Herstellung des Rohspiritus und des daraus gewonnenen gereinigten oder raffinierten Spiritus. Im weiteren Sinne rechnet man dazu die Verarbeitung des Spiritus zu Branntweinen und anderen Spirituosen, s. Trinkbranntwein. Mit Spiritus bezeichnet man im Handelsverkehr alle Flüssigkeiten, deren wesentlicher Bestandteil Alkohol ist. Der steuertechnische Ausdruck „Branntwein" dient lediglich nur zur Bezeichnung des zum Trinkkonsum bestimmten Spiritus.

Eine allgemeinere Verbreitung als Genußmittel fand der Branntwein erst um die Mitte des 16. Jahrhunderts, als es gelang, direkt aus Getreide Branntwein herzustellen. Die spätere Entwicklung des Kartoffelbaues im 19. Jahrhundert lieferte dem Brennereigewerbe einen billigen und äußerst geeigneten Rohstoff, so daß das zuerst rein städtische Gewerbe allmählich auch auf dem Lande festen Fuß faßte. Diese Umwandlung vollzog sich infolge der steigenden Rentabilität der landwirtschaftlichen Betriebe in der 2. Hälfte des 19. Jahrhunderts so vollkommen, daß heute das Schwergewicht der deutschen Spiritusindustrie auf dem Lande liegt.

Vor dem Kriege wurde etwa die Hälfte der gesamten deutschen Spirituserzeugung zu Trinkzwecken verwendet, während die andere Hälfte zu gewerblichen Zwecken als Heiz-, Beleuchtungs- und Krafterzeugungsmittel und in der chemischen Industrie Verwendung fand.

Besonders charakteristisch für die deutschen Brennereien ist ihre enge Verbindung mit der heimischen Landwirtschaft. Der Grund hierfür ist in erster Linie darin zu suchen, daß in den Brennereien größtenteils landwirtschaftliche Erzeugnisse, vor allem Kartoffeln, verarbeitet werden, die entweder für einen weiten Transport nicht geeignet sind oder für die sich infolge ungünstiger Verkehrsverhältnisse keine rentable Absatzmöglichkeit bietet, so daß der Produzent gezwungen ist, sie in der eigenen Wirtschaft zu verwerten. Auf der anderen Seite wird in den Rückständen, der

Zahl der im Betrieb gewesenen Brennereien.

Betriebsjahr (1. Oktober beginnend)	Brennereien, die hauptsächlich verarbeiten										Brennereien überhaupt	Darunter in Verbindung mit Hefegewinnung betriebene Brennereien	
	Kartoffeln		Getreide		andere Stoffe		Melasse	andere nichtmehlige Stoffe (Obstbrenner)	dem Reiche zur Verarbeitung vorbehaltene Stoffe[1]				
	landw.	gewerbl.	landw.	gewerbl.	landw.	gewerbl.						landw.	gewerbl.
1912/13	5 970	20	7 682	700	–	–	41	48 474	–		62 887	284	218
1919/20	2 216	13	52	7	4 484	153	90	32 050	23		39 088	7	65
1920/21	1 509	11	3 544	139	3 679	113	94	35 297	12		44 338	6	67
1921/22	1 208	8	3 192	89	3 341	83	70	36 044	12		44 047	7	63
1922/23	2 782	73	7 127	166	–	736	122	31 671	12		42 689	2	59
1923/24	4 870	98	4 377	555	–	486	218	25 893	19		36 516	9	66
1924/25	5 773	169	4 689	901	–	927	212	26 925	17		39 613	4	64
1925/26	5 173	219	4 616	1 150	–	774	125	21 825	17		33 899	2	56

[1] Meist Sulfitablaugen.

Erzeugung der Brennereien.

Betriebsjahr (1. Oktober beginnend)	Es wurden erzeugt *hl* Weingeist in Brennereien, die hauptsächlich verarbeiteten									Brennereien überhaupt	Darunter in Verbindung mit Hefegewinnung betriebene Brennereien	
	Kartoffeln		Getreide		andere Stoffe		Melasse	andere nichtmehlige Stoffe (Obstbrenner)	dem Reiche zur Verarbeitung vorbehaltene Stoffe[1]			
	landw.	gewerbl.	landw.	gewerbl.	landw.	gewerbl.					landw.	gewerbl.
1912/13	2 985 108	22 134	265 850	309 784	–	–	141 605	28 784	–	3 753 265	60 061	285 518
1919/20	309 635	362	2 344	8 482	78 856	2 007	179 047	22 351	18 394	622 478	3 674	109 217
1920/21	110 001	38	1 314 307	40 015	15 728	6 017	281 661	103 536	66 451	1 937 754	3 230	140 392
1921/22	60 730	3	944 116	10 306	10 730	3 366	83 193	47 607	110 603	1 270 654	2 985	93 997
1922/23	862 433	850	658 049	32 036	–	1 847	279 165	41 252	147 281	2 022 913	886	119 663
1923/24	838 087	494	231 814	43 125	–	896	230 588	18 913	186 591	1 550 508	1 204	160 279
1924/25	1 135 544	691	169 975	39 544	–	3 523	261 911	28 275	200 000	1 839 463	347	188 769
1925/26	1 549 722	2 604	128 816	56 380	–	3 398	257 354	29 298	202 344	2 229 916	561	178 279

[1] Meist Sulfitspiritus.

Schlempe, ein Viehfutter von so hohem Nährwert erhalten, daß die Schlempegewinnung als der eigentliche Hauptzweck des ganzen Brennereibetriebes bezeichnet werden kann. Die Schlempefütterung ermöglicht eine starke Viehhaltung, letztere hat wieder eine verstärkte Düngererzeugung und somit eine Hebung der Bodenkultur zur Folge.

Die Getreidebrennerei besitzt ebenfalls größtenteils landwirtschaftlichen Charakter, wird aber in einzelnen größeren Brennereien auch als gewerbliches Unternehmen betrieben. Die Melassebrennereien, die im Bezuge der Rohmaterialien ausschließlich auf die Zuckerrübenindustrie angewiesen sind und sich daher fast nur in Gegenden mit ausgedehntem Zuckerrübenanbau finden, sind ausschließlich gewerbliche Betriebe.

Die Obstbrennerei beruht hauptsächlich auf der Verarbeitung der Erzeugnisse der kleinbäuerlichen Obst- und Weinbauwirtschaften, teilweise auch auf der Verarbeitung der Abfälle der Brauerei und der Weinfabrikation. Trotz der großen Anzahl dieser fast ausschließlich als Zwergbetriebe zu bezeichnenden Brennereien, die sich vorwiegend in Süd- und Westdeutschland befinden, ist ihre Beteiligung an der Gesamtproduktion nur sehr gering.

Besteuerung des Branntweines. Die Gesetze über das Branntweinmonopol vom 1. Oktober 1919 und vom 8. April 1922 haben die schon seit dem Jahre 1886 bestehenden Bestrebungen einer einheitlichen Regelung der Branntweinsteuergesetzgebung zu einem gewissen Abschluß gebracht. Die wesentlichen Grundbestimmungen dieses Gesetzes sind folgende:

Sämtlicher im Deutschen Reich hergestellte Branntwein mit Ausnahme des in den Getreide-, Obst- und Kleinbrennerein erzeugten Branntweines muß an die Monopolverwaltung abgeliefert werden.

Das Gesetz unterscheidet folgende 4 Gattungen von Brennereien, die steuertechnisch auf Grund der verarbeiteten Rohstoffe und nach der Art ihrer Erzeugnisse unterschiedlich behandelt werden:

1. Landwirtschaftliche Brennereien; 2. Obstbrennereien; 3. gewerbliche Brennereien; 4. Laugenbrennereien.

Als Laugenbrennereien gelten die Brennereien, die ausschließlich Zellstoff oder Ablaugen der Papierfabrikation (Sulfitablaugen) verarbeiten oder aus Calciumcarbid Alkohol erzeugen. Diesen ausschließlich im Auftrage des Reiches arbeitenden „Reichsbetrieben" sind hinsichtlich des Umfanges ihrer Erzeugung gewisse Grenzen gezogen, da der Grundgedanke der bisherigen Branntweinsteuergesetzgebung, der im Interesse der Bodenkultur notwendige Schutz der landwirtschaftlichen Brennereien, aufrechterhalten werden sollte.

Von den außerdeutschen Ländern hatten vor dem Kriege nur Rußland und Österreich-Ungarn eine Branntweinsteuergesetzgebung, die durch besondere Bestimmungen die Verarbeitung selbstgebauter Rohstoffe (Kartoffeln, Getreide u. s. w.) in eigenen landwirtschaftlichen Brennereien zu fördern suchte. In den anderen außerdeutschen Ländern, wie England, Frankreich, Italien, Amerika u. s. w., werden vorwiegend Mais, Getreide, Melasse, Wein u. dgl. in einigen wenigen Großbetrieben verarbeitet, die als rein gewerbliche Betriebe in ihrer Erzeugung und der Auswahl der Rohstoffe in der Regel keiner Beschränkung unterliegen.

Statistik der Spiritusfabrikation.

Bis zum Kriege wurden im Deutschen Reiche jährlich rund 3,7 Million. *hl* Weingeist erzeugt, hiervon rund 3 Million. *hl* in Kartoffelbrennereien, rund 350 000 *hl* in Hefebrennereien, rund 250 000 *hl* in Getreidebrennereien ohne Hefeerzeugung, rund 100 000 *hl* in Melassebrennereien und etwa 30 000 *hl* in Obst- und diesen gleichgestellten Brennereien. Die großen Schwankungen in der Anzahl der im Betrieb gewesenen Brennereien sind darauf zurückzuführen, daß außer der Stillegung größerer und auch kleinerer landwirtschaftlicher Brennereien die große Anzahl der kleinbäuerlichen Obstbrennereien und verwandten Betriebe, die nichtmehlige Stoffe verarbeiten, bei der Wiederaufnahme des Betriebes in erster Linie beeinflußt werden von dem Ausfall der alljährlichen Obsternte und den Schwankungen der Absatzverhältnisse.

Der Verbrauch zu Trinkzwecken betrug in der Vorkriegszeit rund 1,9 Million. *hl* oder 2,8 *l* auf den Kopf der Bevölkerung, der steuerfreie Verbrauch rund 1,7 Million. *hl* oder 2,5 *l* auf den Kopf der Bevölkerung. Der Rückgang in der Gesamterzeugung an Spiritus hat gleichzeitig ein starkes Fallen des Trinkverbrauches zur Folge gehabt.

Deutschland[1].

Verbrauch von Branntwein.

	Trinkverbrauch *hl*	Auf den Kopf der Bevölkerung *l*	Zu gewerblichen Zwecken u. s. w. verabfolgt, im ganzen *hl*	Auf den Kopf der Bevölkerung *l*	Branntweinverbrauch überhaupt *hl*	Auf den Kopf der Bevölkerung *l*
1919/20	257 745	0,42	890 643	1,44	1 148 388	1,85
1920/21	504 337	0,81	761 730	1,23	1 266 067	2,04
1921/22	1 059 953	1,71	1 369 391	2,21	2 429 344	3,92
1922/23[2]	574 238	1,05	806 817	1,48	1 381 055	2,53
1923/24[2]	339 016	0,58	698 542	1,20	1 037 558	1,79
1924/25	612 200	0,99	1 151 831	1,86	1 764 031	2,85
1925/26	656 259	1,05	1 226 932	1,96	1 883 191	3,01

[1] Bearbeitet von Dr. SCHAUB.

[2] Gesamtverbrauch und Verbraucherzahl infolge der Maßnahmen der Besatzungsmächte nicht genau zu ermitteln.

Verarbeitete Rohstoffe.

	Kartoffeln t	Getreide und alle übrigen mehligen Stoffe t	Zellstoffablaugen hl	Carbid t
1919/20	281 160	41 356	1 626 476	–
1920/21	228 452	382 076	4 202 625	909
1921/22	176 975	256 496	14 339 795	1 619
1922/23	769 311	233 133	17 578 297	2 577
1923/24	667 839	133 379	18 437 894	3 241
1924/25	1 091 270	97 349	22 222 199	–
1925/26	1 503 614	95 099	22 482 674	–

Alkoholerzeugung

	Tschechoslowakei hl	Österreich hl	Polen hl	Italien hl	Italien hl
1919/20	387 094		56 300	428 644[1]	63 753[2]
1920/21	636 633		42 300	442 523[1]	76 735[2]
1921/22	635 545	138 287	159 700	442 727[1]	112 141[2]
1922/23	455 803	150 605	323 600	444 031[1]	130 934[2]
1923/24	396 028	202 419	–	505 805[1]	171 198[2]
1924/25	563 871	251 932	721 000		
1925/26	583 054		626 000		

	Frankreich hl[3]	Frankreich 1000 hl[4]	Frankreich l[5]	Belgien hl	Belgien hl[10]	Belgien hl[10]
1920	1 294 956[6]	787[8]	2,01[8]	293 100[9]	185 448[11]	141 665[12]
1921	1 533 813[6]	801[8]	2,04[8]	437 530[9]	148 294[11]	161 993[12]
1922	{1 716 605[6] {1 733 062[7]	954	2,42	558 670[9]	180 484[11]	331 143[12]
1923	1 787 598	1055	2,67	573 610[9]	192 745[11]	358 673[12]
1924	1 962 221	1026	2,60	.	.	.
1925	2 022 503	1064	2,70	.	.	.

Großbritannien.

	Produktion von Branntwein	Verbrauch von Trinkbranntwein	Verbrauch von vergälltem Branntwein für Industriezwecke	Verbrauch von vergälltem Branntwein für andere Zwecke
	Proof Gallons[13]			
1920	47 406 567	16 698 656	4 656 278	1 128 491
1921	38 824 440	15 064 669	3 353 428	1 282 351
1922	37 846 003	14 314 566	4 461 615	1 595 640
1923	38 919 940[14]	12 746 922[14]	5 596 604[14]	2 240 959[14]
1924	36 403 674[14]	12 449 989[14]	5 234 301[14]	2 019 722[14]
1925	39 570 111[14]	12 194 898[14]	6 186 082[14]	2 226 470[14]

	Australien Proof Gallons[13]	Canada Proof Gallons[13]	Canada Gallons
1919/20	.	.	3 816 124[16]
1920/21	.	4 194 691[15]	2 816 071[16]
1921/22	.	5 050 188[15]	730 474[16]
1922/23	.	3 828 879[15]	729 678[16]
1923/24	4 676 956[15]	4 411 896[15]	899 291[16]
1924/25	5 473 347[15]	7 287 691[15]	910 316[16]
1925/26	.	5 434 329[15]	1 082 785[16]

[1] Gesamtspirituserzeugung. — [2] Für industrielle Zwecke, denaturiert.

[3] Gesamtproduktion. — [4] Gesamtverbrauch. — [5] Verbrauch pro Kopf. — [6] Für den Gebietsumfang von 1913. — [7] Ab 1922 einschließlich Elsaß-Lothringen. — [8] Die Verbrauchszahlen von Elsaß-Lothringen für 1920 und 1921 sind nach den Verbrauchszahlen für 1922 und 1923 geschätzt. — [9] Branntweinproduktion. — [10] Branntweinverbrauch. — [11] Trinkbranntwein. — [12] Für industrielle Zwecke.

[13] In England war der Proofspirit ursprünglich ein Weingeist, der, auf Pulver abgebrannt, dieses eben noch entzündete. Proofspirit soll bei der Normaltemperatur von 51° F 12/13mal so viel wiegen als der gleiche Raumteil Wasser. Er enthält 49,3 *Gew.-%* oder 57,09 *Vol.-%* nach TRALLES.
Die englische Imperial Gallon enthält 4,5436 *l*, die Standard Gallon der Vereinigten Staaten enthält 3,7853 *l*.

[14] Ausschließlich Irischer Freistaat ab 1. April 1923.

[15] Branntweinproduktion. — [16] Branntweinverbrauch.

Die Vereinigten Staaten erzeugten an vergälltem Alkohol in Million. Gallonen zu 3,785 *l*:

1920	1921	1922	1923	1924	1925	1926
28,5	22,1	33,8	58,5	67,7	81,8	105,3

Vollständig denaturiert wurden von den 1924, 1925, 1926 erzeugten Mengen 34,2 bzw. 46,4 bzw. 65,9 Million. Gallonen, unvollständig, d. h. für bestimmte Zwecke mit speziellen Mitteln, 33,0 bzw. 34,8 bzw. 39,4 Million. Gallonen. Der vollständig vergällte Alkohol wurde besonders als Anti-Freeze gebraucht; von dem speziell denaturierten dienten im Jahre 1925 in Million. Gallonen für Lacke 7,1, für Nitrocelluloselacke 6,7, für Parfümerien u. s. w. 10,3, Seifen, Äther und Essig je 1,3 (*Chemische Ind.* **49**, 1126 [1926]; **50**, 283 [1927]). Nicht weniger als 267½ Million. Gallonen Melasse mußten die Vereinigten Staaten aus Cuba und anderen zuckererzeugenden Ländern zur Fabrikation ihres industriellen Sprits 1926 einführen (1925 187,4, 1924 150 Million. Gallonen, *Chem.-Ztg.* **51**, 448 [1927]).

Literatur: MAERCKER-DELBRÜCK, Handbuch der Spiritusfabrikation. P. Parey, Berlin 1908. — DELBRÜCK, Illustriertes Brennereilexikon. P. Parey, Berlin 1915. — BÜCHELER und RÜDIGER, Der landwirtschaftliche Brennereibetrieb. F. Enke, Stuttgart 1924. — RUBNER, Die Ernährungsphysiologie der Hefenzelle bei alkoholischer Gärung. Veit & Co., Leipzig 1913. — FOTH, Vergärung und Alkoholertrag der Kartoffelmaischen. P. Parey, Berlin 1906. — LÜHDER, Technologie der Spiritusindustrie. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1920. — HAUSBRAND, Die Wirkungsweise der Rektifizier- und Destillierapparate. Springer, Berlin 1916. — FEHRMANN, Maschinenkontrolle und Maschinenbetriebsführung in den Gärungsgewerben. P. Parey, Berlin 1911. — HENNEBERG, Handbuch der Gärungsbakteriologie. P. Parey, Berlin 1926. — LINDNER, Mikroskopische Betriebskontrolle in den Gärungsgewerben. P. Parey, Berlin 1909. — LINDNER, Atlas der mikroskopischen Grundlagen der Gärungskunde. P. Parey, Berlin 1927. — WAGNER, Die Spiritusfabrikation und ihre Nebenprodukte. Serger & Hempel, Braunschweig 1925. — DELBRÜCK-SCHROHE, Hefe, Gärung und Fäulnis. P. Parey, Berlin 1904. — KELLNER, Die Ernährung der landwirtschaftlichen Nutztiere. P. Parey, Berlin 1924. — FOTH, Die Gewinnung von Spiritus aus Holzabfällen und Sulfitlaugen (als Manuskript gedruckt). — HÄGGLUND, Die Sulfitablaugen und ihre Verarbeitung auf Alkohol. Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1921. — D. SIDERSKY, Brennereifragen. Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig.

Zeitschriften: Zeitschrift für Spiritusindustrie. — Brennereizeitung. — Jahrbuch des Vereins der Spiritusfabrikanten in Deutschland, Jg. 1904—1914. — Kalender für die landwirtschaftlichen Gewerbe. — Kalender für Kornbrenner und Preßhefenfabrikanten. *E. Lühder.*

Äthyläther, Schwefeläther, $C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$. Die erste Kenntnis dieses Äthers verdankt man VALERIUS CORTUS, der ihn 1540 aus Weingeist und Schwefelsäure herstellte. Später nannte man ihn Schwefeläther, und erst im Jahre 1800 wies V. ROSE nach, daß darin kein Schwefel vorhanden ist, während die Zusammensetzung 1807 von SAUSSURE und 1815 von GAY-LUSSAC festgestellt wurde. Der bei der Ätherbildung sich abspielende chemische Vorgang wurde erst im Jahre 1851 durch WILLIAMSON aufgeklärt. Er wies nach, daß zunächst aus Alkohol und Schwefelsäure Äthylschwefelsäure und Wasser entsteht:

$$C_2H_5 \cdot OH + HO \cdot SO_2 \cdot OH = C_2H_5 \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH + H_2O.$$

Die Äthylschwefelsäure reagiert dann mit neuen Mengen Alkohol unter Bildung von Äthyläther und Rückbildung von Schwefelsäure:

$$C_2H_5 \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH + C_2H_5 \cdot OH = (C_2H_5)_2O + HO \cdot SO_2 \cdot OH.$$

Der Ätherprozeß verläuft aber in Wirklichkeit nicht kontinuierlich, da infolge von Nebenreaktionen ein Teil der Schwefelsäure zu schwefliger Säure reduziert wird.

Die technische Herstellungsmethode, die auch noch heute beibehalten ist, hat BOULLAY angegeben: darnach wird ein Gemisch von 5 Tl. 90%igem Alkohol mit 9 Tl. *konz.* Schwefelsäure auf 130—140° erhitzt, wobei Äther und Wasser überdestillieren. Unter fortwährendem Zufluß von Alkohol wird die Destillation fortgesetzt, wobei darauf zu achten ist, daß die Temperatur nicht unter 130° sinkt, weil hierbei größere Mengen von unverändertem Alkohol übergehen. Bedeutend schädlicher ist es aber, wenn 140° überschritten werden, da dann infolge von Äthylenbildung große Verluste an Alkohol entstehen. Auf 100 Tl. Äther werden etwa 0,5 Tl. Schwefelsäure verbraucht. Dieses Verfahren wurde früher in großen kupfernen oder eisernen, innen verbleiten Blasen ausgeführt, die mit direktem Feuer erhitzt wurden.

OTTO SÜSSENGUTH (*Chem. Ztrlbl.* **1873**, 393) konstruierte zuerst eine Ätherblase, die mit überhitztem Dampf geheizt wird. Diese Arbeitsweise bedeutete einen erheblichen technischen Fortschritt, denn sie ermöglichte die Verwendung größerer Chargen, genauere Regulierung der Temperatur und bedingte auch eine bessere

Ausbeute. Sie war von einfacher Bauart, arbeitete aber unrationell. Jetzt verwendet man äußerst haltbare Blasen, welche entweder ganz aus Hartbleiguß oder aus homogen verbleitem Schmiedeeisen angefertigt werden. Um mit hochgespanntem Dampf arbeiten zu können, muß man bei größeren Ätherblasen aber von der Beheizung durch Dampfdoppelmantel wegen des hohen Preises und der Gefährlichkeit absehen und bringt dafür Innenbeheizung vermittels am Boden eingebauter Heizschlangen an. Dadurch ist man allerdings imstande, sehr große Ätherblasen zu verwenden, aber das Heizschlangenmaterial gibt nach einiger Zeit Anlaß zu Störungen; denn sowohl die besten homogen verbleiten Kupferschlangen als auch die massiven Hartbleischlangen werden durch das 130—140° heiße Reaktionsgemisch stark angegriffen und nach 9—10 Monaten zerfressen. Hierdurch wird natürlich die Säure durch einströmenden Dampf verdünnt, die Ausbeute sinkt und die Apparatur muß außer Betrieb gesetzt werden. Um diesen Übelstand zu vermeiden, hat A. HEMPEL Ätherblasen aus Hartbleiguß konstruiert, welche homogen eingegossene Schlangen besitzen. Diese von der Bleiindustrie-A.-G. vorm. JUNG & LINDIG, Freiberg i. S., hergestellte Ätherblase ist aus vorstehender Zeichnung ersichtlich (Abb. 241).

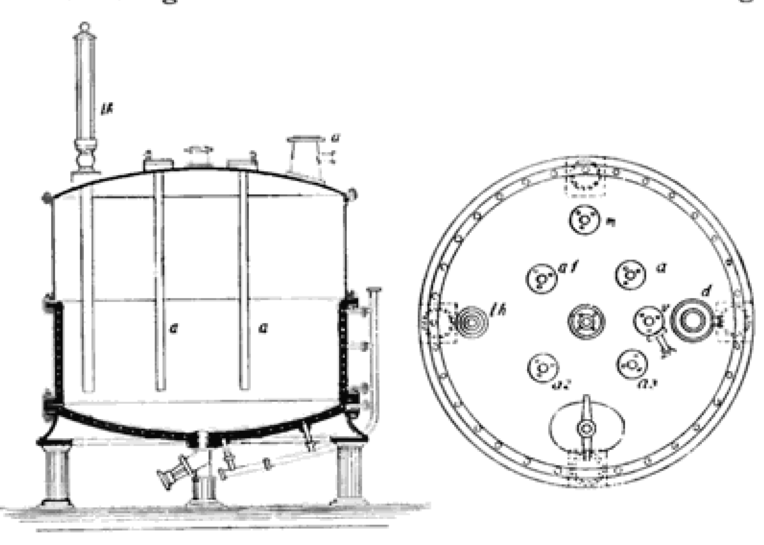


Abb. 241. Ätherblase nach A. HEMPEL (Leipzig).
$a-a_3$ Zuflußrohre für Alkohol; *d* Destillationsstutzen; *th* Stutzen für Thermometerschutzrohr; *v* Stutzen für Entlüftungshahn; *m* Stutzen für Manometer.

Zur guten Verteilung des in die Bleiblase fließenden Alkohols bringt man auf der Ätherblase ein Alkoholverteilungsrohr an, das vier und mehr durch Hahn verschließbare Einhängerohre a, a_1, a_2, a_3 mit Alkohol speist. *d* ist der Destillationsstutzen, *v* der Stutzen für den Entlüftungshahn, *m* ist der Manometerstutzen und *th* der Stutzen für das Thermometerschutzrohr. Die Alkoholzuführungsrohre $a-a_3$ können aus Hartblei gemacht werden.

Der Vorteil dieser Art Blase beruht hauptsächlich darin, daß Reparaturen an den Heizschlangen und dadurch verursachte Betriebsstörungen vermieden werden und daß ferner die Temperatur der Ätherblase auf das gleichmäßigste reguliert werden kann. Der Anschaffungspreis dieser Hartbleiblase stellt sich natürlich höher als der der Ätherblasen mit eingesetzten Dampfschlangen.

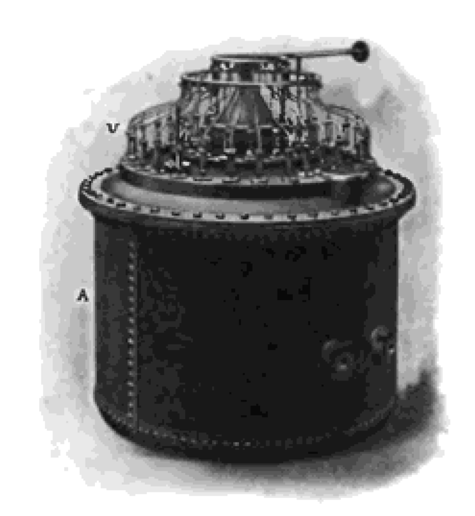


Abb. 242. Ätherblase nach J. L. C. ECKELT (Berlin). *v* Alkoholverteilerröhren.

Abb. 242 zeigt eine Ätherblase mit eingesetzten Heizschlangen, wie sie von J. L. C. ECKELT, Berlin, gebaut wird. In dem schmiedeeisernen, homogen verbleiten Kessel *A* befinden sich zwei Heizschlangen, die auf säurefesten Steinen ruhen; der Deckel der Blase ist aus verbleitem Schmiedeeisen. Auf dem Deckel sind die Alkoholverteiler angebracht, von denen je nach der Größe der Blase 4—120 vorhanden sind. Die Zuleitung des Alkohols erfolgt durch konzentrische Ringe. An diesen sind die Verteilerröhren *v* befestigt, die einen Hahn zum Regulieren des Alkoholzuflusses und ein Schauglas tragen und an ihrem unteren Ende ein Bleiröhrchen haben, das wenigstens 15 *cm* tief in die

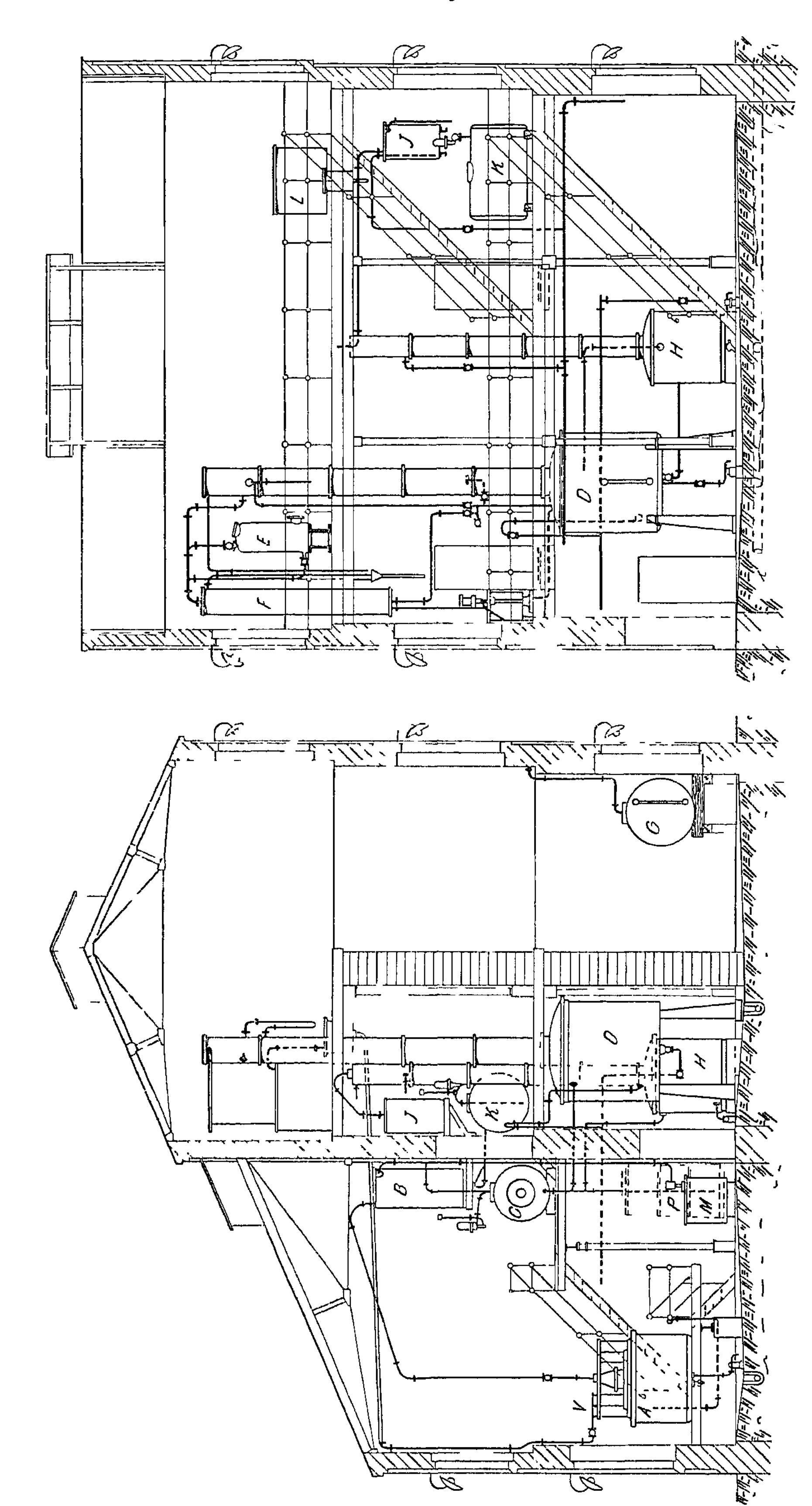


Abb. 243 und 244. Anlage einer Ätherfabrik von J. L. C. ECKELT (Berlin).

A Ätherblase; *B* Kühler; *C* Reiniger; *E* Trockner; *G* Vorratsgefäß; *D*, *H* Rektifikationsapparat; *F*, *J* Kühler; *K* Vorratsgefäß; *L* Alkoholreservoir; *M* Gefäß zum Ablöschen des Kalkes; *P* Pumpe; *V* Alkoholverteilerröhren.

Äthylschwefelsäure eintaucht. Der gebildete Äther wird im Kühler *B* kondensiert (Abb. 243 und 244) und läuft dann in die mit Rührer versehene Reinigertrommel *C*, worin er mit Kalkmilch neutralisiert wird, die in *M* hergestellt und mittels der Pumpe *P* nach *C* gebracht wird. Der von schwefliger Säure befreite, alkoholhaltige Äther läuft nach dem Rektifikationsapparat *D* und wird hier durch fraktionierte Destillation vom Alkohol getrennt, u. zw. destilliert man nur etwa $^4/_5$ des Rohäthers ab, was leicht an dem Flüssigkeitsstandglas zu kontrollieren ist. Der Ätherdampf durchstreicht den mit Calciumchlorid gefüllten Trockner *E*, wird im Kühler *F* kondensiert und gelangt in das Vorratsgefäß *G*. Das in der Blase hinterbleibende Gemisch von wenig Äther und viel Alkohol läuft in den Wiedergewinnungsapparat *H*, u. zw. werden hier die Rückstände von *D*, die sich innerhalb einer Woche ansammeln, zusammen destilliert. *J* ist der Kühler und *K* das Vorratsgefäß für den regenerierten Alkohol. *L* ist das hochstehende Alkoholreservoir, das die Ätherblase *A* speist.

Der nach diesem Verfahren gewonnene Äther ist frei von empyreumatischen Zersetzungsprodukten und bedarf keiner weiteren Reinigung mit Holzkohle. Die Ausbeute beträgt 95% d. Th.

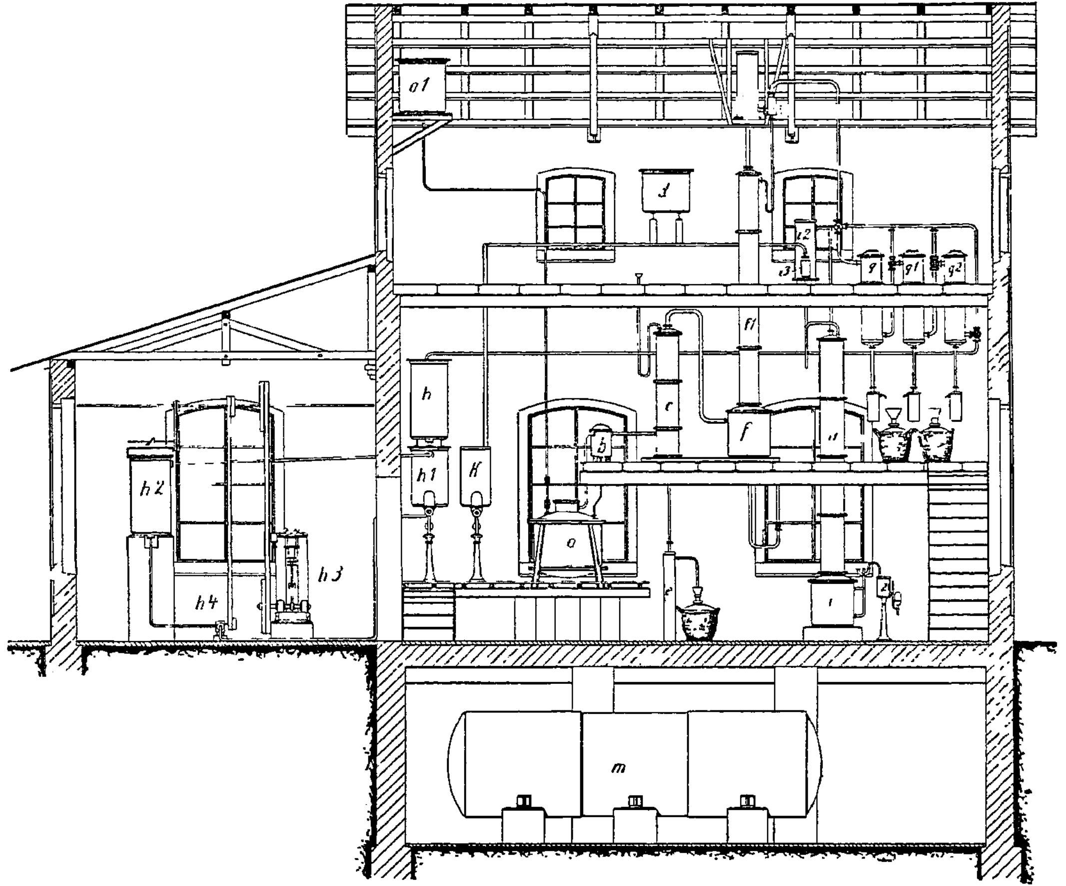


Abb. 245. Anlage einer Ätherfabrik von F. H. MAYER (Hannover-Hainholz).
a Bleiblase; a_1 Spiritushochreservoir; *b* Scheidekörper; *c* Waschkolonne; *d* Reservoir zur Speisung der Waschkolonne; *e* Wasserverschluß der Waschkolonne; *f*, f_1 Blase der Ätherrektifizierkolonne; f_2 Kondensator; f_3 Scheidekörper; *g*, g_1, g_2 Reinigungszylinder; *h* Vorkühler; h_1 Nachkühler; h_2 Reservoir für gekühlte Salzlösung; h_3 Eismaschine; h_4 Zirkulationspumpe; *i*, i_1 Blase des Spiritusrektifikationsapparates; i_2 Kondensator; i_3 Scheidekörper; *k* Kühler; *2* Probekühler; *m* Spiritusreservoir.

Zahlreiche Konstrukteure haben auch versucht, die Herstellung des Äthers mit der Reinigung, Rektifikation und Regenerierung des Alkohols zu verbinden und so den Betrieb kontinuierlich zu gestalten. Eine derartige Anlage ist aus Abb. 245 ersichtlich.

Aus dem Spiritusreservoir a_1 fließt der Alkohol in die Ätherblase *a*, die ein Gemisch von Alkohol und Schwefelsäure enthält. Der gebildete Äther wird im Scheidekörper *b* von mitgerissenen Säureteilen befreit, in *c* mit Soda gewaschen und tritt dann in die Ätherrektifikationskolonne *f* ein, worin Alkohol und Wasser kondensiert werden und in den Spiritusrektifikationsapparat *i* fließen. Die Ätherdämpfe durchstreichen f_1, f_2, f_3, die Reinigungszylinder *g*, g_1, g_2 und werden im Kühler *h* und h_1 kondensiert. Zur Kühlung von *h* dient abgekühlte Salzlösung, die in der Eismaschine h_3 hergestellt, durch die Pumpe h_4 nach dem Reservoir h_2 und von da aus nach h_1 befördert wird. Der

Alkohol wird, wie bereits erwähnt, in $i-i_3$ rektifiziert, vom Wasser getrennt, fließt nach dem Reservoir *m* und wird von da aus wieder nach a_1 gedrückt.

Es ist bei der Ätherfabrikation natürlich in erster Linie auf die große Feuer- und Explosionsgefahr Rücksicht zu nehmen, vor allem im Hochsommer und bei Mangel an Kühlwasser. Es muß alles luftdicht schließen, und es darf kein Ätherdampf ins Freie gelangen. Zu diesem Zwecke leitet man die abgehenden Gase durch Öl oder Schwefelsäure; am zweckmäßigsten streichen sie jedoch durch einen Waschturm, der mit dem zur Ätherfabrikation dienenden Alkohol berieselt wird.

Reinigung: Der Rohäther enthält Alkohol, Wasser, schweflige Säure und das sog. „Weinöl". Zur Reinigung wird er mit Sodalösung oder mit Kalkmilch gewaschen, wobei die schweflige Säure entfernt wird, und hierauf in Kolonnenapparaten destilliert. Zur Entfernung des Weinöls und anderer riechender Beimengungen leitet man die Ätherdämpfe durch Reinigungszylinder, die mit Holzkohle gefüllt sind; jedoch soll dies bei richtig geleiteter Fabrikation überflüssig sein. Der so gewonnene Äther genügt für die meisten technischen Zwecke. Jedoch enthält er immer noch sehr geringe Mengen von Alkohol, welche ev. durch wiederholtes Schütteln mit Wasser entfernt werden können. Doch begnügt man sich damit, den Äther wiederholt mit geschmolzenem Chlorcalcium zu trocknen und zu fraktionieren. Durch die wiederholte Rektifikation des gewöhnlichen Äthers erhält man auch ein Produkt, das für medizinische Zwecke brauchbar ist, so daß die früher geübte Reinigung durch Hinzugabe von geringen Mengen feingeschnittenen metallischen Natriums in die Destillationsblase wegfallen kann. Einen Ätherrektifizierapparat, der gewisse Vorteile hat, beschreibt die MASCHINENBAU-AKTIENGESELLSCHAFT GOLZERN-GRIMMA im *D. R. P.* 305172. Über die Befreiung des Äthers von Peroxyden und die Herstellung von Narkose-Äther mittels Benzidins s. *Chem. Ztrlbl.* **1926**, I, 2242 und *Chem.-Ztg.* **1927**, 916.

Es hat auch nicht an Versuchen gefehlt, an Stelle von Schwefelsäure andere Substanzen zu benutzen; so verwenden z. B. F. KRAFT und A. ROOS (*D. R. P.* 69115) an Stelle der Schwefelsäure Benzolsulfosäure, wobei der Vorgang nach folgenden Gleichungen stattfindet:

$$C_6H_5 \cdot SO_3H + C_2H_5 \cdot OH = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot OC_2H_5 + H_2O$$
$$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot OC_2H_5 + C_2H_5 \cdot OH = C_6H_5 \cdot SO_3H + (C_2H_5)_2O.$$

Da die Benzolsulfosäure zu keinerlei Nebenreaktionen Veranlassung gibt, so erschien dieses Verfahren aussichtsvoll. Es wurde jedoch niemals im Großbetriebe angewandt. Des ferneren ist noch vorgeschlagen worden, die Ätherherstellung derart zu leiten, daß der Alkohol in Form von überhitztem Dampf in Reaktion gebracht wird, aber auch dieses Verfahren hat sich nicht eingebürgert.

Schließlich sei noch das Verfahren kurz erwähnt, nach dem Äther aus Äthylen hergestellt wird. P. FRITZSCHE (*Chemische Ind.* **35**, 637 [1912]) beschreibt ausführlich eine Versuchsanlage, wonach Äthylen aus Ölgas durch Behandeln mit Schwefelsäure in Äthylschwefelsäure verwandelt und diese nach Zusatz von Wasser durch Erhitzen in Äther unter gleichzeitiger Regenerierung von Schwefelsäure umgewandelt wird. Trotz der anscheinend günstigen Rentabilitätsberechnungen ist jedoch das Verfahren niemals dauernd im Großbetrieb ausgeführt worden. Vgl. auch Äthylalkohol aus Äthylen, Bd. **I**, 717. Auf ein Verfahren, Äther aus Acetaldehyd und Wasserstoff zu gewinnen, sei hingewiesen (ELEKTRIZITÄTSWERK LONZA, *D. R. P.* 317589), ebenso auf die Herstellung von Äther durch Überleiten von Alkohol über einen aus Alaun hergestellten Katalysator bei 200—230°, wobei eine Ausbeute von 75% erhalten wurde (*Chem. Ztrlbl.* **1926**, II, 1188, 2766).

Eigenschaften. Der Äther ist eine klare, farblose, leicht bewegliche, eigentümlich riechende und schmeckende neutrale Flüssigkeit, Kp_{762} 34,6°, die sich in jedem Verhältnis mit Alkohol und fetten Ölen mischt. Er erstarrt bei —129° krystallinisch und schmilzt dann bei —112,6°. Er ist löslich in 12 Tl. Wasser; D_{15} 0,720. An dem *spez. Gew.* ist die Reinheit des Äthers zu erkennen; es steigt mit Zunahme der im Äther befindlichen Fremdkörper (Wasser und Alkohol); im Handel sind Äther von *D* 0,720; *D* 0,722; *D* 0,725—0,728; *D* 0,730—735. Mit Luft gemischt, bilden seine Dämpfe ein explosives Gemenge; er verbrennt mit leuchtender Flamme. Seine Dämpfe bewirken beim Einatmen Bewußtlosigkeit.

Verwendung. Die Hauptmengen von Äther dürften heute zur Erzeugung von rauchlosem Pulver benutzt werden. Ein Gemisch von Alkohol und Äther dient hierbei bekanntlich zum Gelatinieren der Nitrocellulose (s. Explosivstoffe). Große Mengen verbraucht ferner die Kunstseidenindustrie, die nach dem Nitrocelluloseverfahren (CHARDONNET-Verfahren) arbeitet. Auf 1000 *kg* Kunstseide werden etwa 7500–8300 *kg* Lösungsmittel gebraucht, das aus 2 *Vol.* Äthylalkohol und 3 *Vol.* Äther besteht. Dieses Lösungsmittel kann aber nur zum Teil wiedergewonnen werden. Des ferneren wird Äther zur Herstellung von Kollodium, als Lösungs- und Extraktionsmittel benutzt. In der Medizin dient er hauptsächlich zur Narkose. In Amerika werden auch bedeutende Mengen zum Anlassen der Automobilmotoren im Winter benutzt.

Prüfung: Das *spez. Gew.* des Äthers schwankt je nach der Reinheit zwischen 0,720 und 0,735, u. zw. hat der gewöhnliche Handelsäther, da er noch geringe Mengen Wasser oder Alkohol enthält, das höchste *spez. Gew.*, während der reinste Äther ein *spez. Gew.* von 0,720 zeigen soll. Von Verunreinigungen kommen Säuren in Betracht, wie z. B. Schwefelsäure, ferner Wasserstoffsuperoxyd, Ozon, Fuselöl, fremde Riechstoffe, Alkohol und Wasser. Über die Erkennung s. *Lunge-Berl* III, 1081. Alkohol wird am besten durch Ausschütteln des Äthers mit Wasser und Erwärmen der wässerigen Lösung mit Natronlauge und Jod (Jodoformbildung), Wasser mittels metallischen Natriums nachgewiesen. Ein Stückchen Natrium mit frischer Schnittfläche bleibt bei wasserfreiem Äther während 6^h völlig blank, während sich bei Gegenwart von Wasser das Metall mit einem gelblichweißen Überzug von Natriumhydroxyd bedeckt. *A. Hempel* und *G. Cohn.*

Äthylbromid, C_2H_5Br, ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von chloroformähnlichem Geruch und brennendem Geschmack. *Schmelzp.* −117,8°; Kp_{760} 38,37°; D_4^{20} 1,45983. Äthylbromid darf beim Verdunsten keinen unangenehmen knoblauchähnlichen Geruch hinterlassen und sich mit *konz.* Schwefelsäure nicht gelb färben. Frisch dargestellt oder vor Zutritt von Licht und Luft geschützt und kühl aufbewahrt, reagiert es neutral.

Zu einem abgekühlten Gemisch von 1500 *g konz.* Schwefelsäure und 900 *g* Wasser gibt man so langsam 1500 cm^3 absoluten Alkohol, daß keine größere Temperaturerhöhung eintritt. Nach dem Erkalten fügt man 1100–1200 *g* Kaliumbromid hinzu und destilliert das Äthylbromid bei möglichst niedriger Temperatur ab (A. HOLT, *Journ. chem. Soc. London* **109**, 1 [1916]; RIEDEL, *D. R. P.* 52982; vgl. O. KAMM und C. S. MARVEL, *Journ. Amer. chem. Soc.* **42**, 307 [1920]).

Aus äthylenhaltigen Gasen (Leuchtgas) kann man Äthylbromid gewinnen, wenn man sie mit Bromwasserstoff zusammen unterhalb 250° über Wismuttribromid leitet, das auf einem porösen Träger (Asbest, Kieselgur u. s. w.) abgelagert ist (J. P. WIBAUT, *F. P.* 574 800; *E. P.* 209 722 [1923]).

Über die Verwendung s. Alkylieren, Bd. **I**, 235. In der Medizin dient Äthylbromid als Inhalationsanaestheticum bei kleineren Operationen, bei denen Komplikationen und größere Blutungen nicht zu erwarten sind. Zum gleichen Zwecke benutzt man eine Mischung von Äthylbromid (5%) mit Äthyl- und Methylchlorid (60 bzw. 35%; „Narcoform"; „Somnoform"). Verwendung zur Extraktion von Coffein aus Rohkaffee s. INDUSTRIE- EN HANDEL MAATSCHAPPIJ „HAG", *E. P.* 206 145 [1923]; *F. P.* 572 521. Der zur technischen Herstellung von Äthylbromid dienende Sprit kann mit Äthylbromid vergällt werden. *G. Cohn.*

Äthylcellulose, AT-Cellulose *I. G.*, ist ein graugelbes, amorphes Pulver, unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren, löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Essigester, Aceton und zahlreichen anderen organischen Lösungsmitteln. Die Lösungen hinterlassen, je nach der Art der Lösungsmittel, beim Eintrocknen die Substanz als trübe Masse oder in Form eines klaren, durchsichtigen Filmes, der sehr geschmeidig ist und eine bemerkenswerte Widerstandsfähigkeit gegen physikalische und chemische Einwirkungen hat. Insbesondere wird Äthylcellulose selbst durch Behandeln mit 25%iger Alkalilauge nicht vollständig verseift; sie unterscheidet sich durch diese Beständigkeit vorteilhaft von den Acetylcellulosen. Im Gegensatz zu Nitrocellulose entflammt Äthylcellulose nicht in der Hitze, sondern schmilzt zusammen; auch wird sie durch langes Lagern nicht verändert.

Ausgangsmaterial für die Darstellung (*Bayer, D. R. P.* 322 586; L. LILIENFELD, *E. P.* 12854 [1912]) bildet Cellulose jeder Art, insbesondere Zellstoff, Filtrierpapier, Watte u. s w. Eine brauchbare Äthylcellulose kann aber bisher nur aus Baumwolle hergestellt werden. Man läßt die Cellulose mit starker Natronlauge (1 : 1) 1–2 Tage oder

länger in Berührung, schleudert die überschüssige Lauge ab und trocknet die entstandene Natroncellulose im Vakuum bis auf einen geringen Wassergehalt. Sie wird dann mit 3 Tl. Äthylchlorid, berechnet auf 1 Tl. des in Arbeit genommenen Materials, etwa 8h im Autoklaven auf 130° erhitzt. Dann destilliert man das überschüssige Äthylchlorid ab, laugt den Rückstand mit Wasser aus, um das Natriumchlorid zu entfernen, löst die Äthylcellulose in Alkohol und fällt sie aus der filtrierten Lösung wieder durch Zusatz von Wasser aus. Vgl. auch *E. P.* 275 660 der *I. G.* LILIENFELD nimmt die Äthylierung der Cellulose mit Diäthylsulfat vor.

Äthylcellulose wird zur Herstellung von Kunstseide, künstlichem Haar, celluloidähnlichen Massen (Hornersatz), Films (vgl. *Bayer, D. R. P.* 322 619, 322 648; W. SACHS, *D. R. P.* 342 097), wetterbeständigen, alkali- und säurefesten Lacken, wasserdichten Stoffen, Öltuchersatz, Kunstleder, Linoleumersatz, Druckwalzen u. s. w. empfohlen.

Literatur: WEDORF, Kunststoffe **10**, 113 [1920]. *G. Cohn.*

Äthylchlorid, C_2H_5Cl, ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch. *Schmelzp.* −143°; Kp_{760} 12,5°; D^0 flüssig 0,921 (Wasser von 4°=1); *D* gasförmig bei 0° und 760 *mm* Druck 2,2280 (Luft = 1). Gewicht von 1 *l* Gas bei 0° und 660 *mm* Druck 2,8804 *g*. 1 *kg* Äthylchlorid entspricht 347 *l* Gas bei 0° und 760 *mm* Druck. Dampfdruck des flüssigen Äthylchlorids bei 15° 1,09 *Atm.* (absolut). Kritische Temperatur 182°, kritischer Druck 54 *Atm.* Sein Dampf brennt mit grüner Flamme. Von Wasser und *konz.* Schwefelsäure wird es wenig, von Schwefelsäureanhydrid aber reichlich gelöst. Wässerige Alkalien spalten es selbst bei 100° und unter Druck nur sehr langsam in Alkohol und Salzsäure. Zur Darstellung geht man entweder von Alkohol aus, den man mit *konz.* Salzsäure erhitzt, oder von Äthylen, das man mit gasförmigem Chlorwasserstoff behandelt.

a) Zur technischen Darstellung werden molekulare Mengen von Alkohol und *konz.* Salzsäure in einem verbleiten Autoklaven von 250 *l* Inhalt vorsichtig auf 110–120° angeheizt. Ist die Hauptreaktion vorüber, so erhält man die Temperatur noch 2–4h auf 120–125°, läßt dann auf 60–70° abkühlen und abdestillieren. Das dampfförmige Äthylchlorid passiert zunächst ein nicht zu breites Gefäß, in dem es zur Entfernung von Säure und Alkohol mit Wasser gewaschen wird, dann eine mit Steinen gefüllte kleinere Kolonne, in der höher siedende Beimengungen verdichtet werden, und gelangt schließlich durch einen Kühler in einen Fraktionierkessel, der als Vorlage dient. Dieser wird durch ein Wasserbad erwärmt. Die Dämpfe werden in einem niedrigen bleiernen Kasten mit *konz.* Schwefelsäure gewaschen und wieder verdichtet. Das fertige Produkt wird in gekühlten Vorratsflaschen aufgefangen. Die Kühler werden zweckmäßig nicht mit Eis beschickt, sondern mit der Kühlflüssigkeit einer Eismaschine gespeist.

Die Anwendung eines Autoklaven läßt sich vermeiden, wenn man unter Zusatz von Chlorcalcium oder Chlorzink arbeitet. Man gibt 75 *kg* Alkohol, 200 *kg* Salzsäure (22° *Bé*) und 64 *kg* trockenes Chlorcalcium auf den Rest einer früheren Operation – 200 *l* von 25° *Bé* – in einen Destillierapparat, schließt ihn und destilliert langsam ab. Der Prozeß erfordert 8–9h. Die Ausbeute beträgt 70–62 *kg*. Von dem Kesselinhalt drückt man so viel Lauge weg, daß 200 *l* zurückbleiben. Diese haben gewöhnlich 27–28° *Bé* und werden durch Zusatz von Wasser auf 25° *Bé* eingestellt. Dann kann eine neue Charge angesetzt werden. Die ausgedrückte saure Chlorcalciumlauge wird mit Kalk neutralisiert und nach dem Filtrieren zur Trockne gedampft. Das erhaltene Chlorcalcium wird grob gemahlen und wieder dem Fabrikationsbetriebe zugeführt.

Nach Angaben der Firma DR. C. O. GASSNER G. M. B. H., Berlin, gelingt die Fabrikation von Äthylchlorid auch ohne Gebrauch von Autoklaven und wasserbindenden Mitteln, wenn man die Salzsäure in reichlichem Überschuß mit dem Alkohol in Reaktion bringt. Man füllt Glasballons von 65 *l* Inhalt mit 50 *kg* Salzsäure von 21/22° *Bé* – ein minimaler Arsengehalt ist von Nutzen – und 7,5 *kg* 94–96%igem Alkohol. 12 solcher Glasballons sind in 2 Gruppen zu 6 Stück in einem Eisenbeton-Wasserbad untergebracht und stehen bis zum Halse im Wasser. Dieses wird durch Dampf in etwa 5h auf 75° gebracht, worauf die Entwicklung des Äthylchlorids einsetzt. Man soll während der Reaktion die Temperatur von 85° nicht überschreiten und erst am Schluß der Operation bis auf 90° gehen. Das für medizinische Zwecke zu verwendende Äthylchlorid muß eine besonders sorgfältige Reinigung durchmachen. Es passiert hintereinander eine leere, zwei mit Wasser beschickte und von außen gekühlte Flaschen, eine vierte mit Wasser beschickte, aber nicht gekühlte Flasche, zwei mit 15%iger Natronlauge, eine mit 15%iger Natriumbichromatlösung und zwei mit *konz.* Schwefelsäure versehene Flaschen. Dann geht das Äthylchlorid durch einen wassergekühlten Calciumchlorid-Trockner, um schließlich in einem mit Kältemischung beschickten Kühler kondensiert zu werden und dann in die Abfüll-Stahlflaschen zu gelangen. Aus 60 *kg* Alkohol erhält man 60–66 *kg* Äthylchlorid.

Zur automatischen Abfüllung des Äthylchlorids in Tuben und Standflaschen dient ein besonderer Apparat (GASSNER *D. R. G. M.*). Er besteht im wesentlichen aus einem mit Manometer und Sicherheitsventil versehenen Autoklaven aus Kupfer, innen stark verzinnt, der die nötigen Hähne für Druck, Vakuum und den Eintritt des Äthylchlorids trägt. Er hängt in einem zweiten Gefäß, das

mit Eis gefüllt ist. Nachdem man die Luft evakuiert hat, füllt man den Apparat mit Äthylchlorid und gibt mittels einer Druckpumpe 4–6 *Atm.* Überdruck. Die Füllung der Tuben u. s. w. ist in kurzer Zeit beendigt. Alsdann läßt man das überschüssige Äthylchlorid in die Vorratsflasche übertreten, öffnet den Entlüftungshahn und kann nunmehr den Apparat öffnen und ihm den Korb mit den gefüllten Tuben entnehmen.

Wenn man Alkoholdampf mit Chlorwasserstoff zusammen über geschmolzenes Zinkchlorid oder erhitzte Katalysatoren (Holzkohlen, Tonscherben, Kieselgur) leitet, so gewinnt man gleichfalls Äthylchlorid in guter Ausbeute (U. S. INDUSTRIAL ALKOHOL CO., INC., West-Virginia, *A. P.* 1 509 463; M. E. DOUANE & A. E. L. VILA, *F. P.* 529 558 [1921]).

Die *I. G.* (*D. R. P.* 441 747) erzielt nach diesem Verfahren unter Verwendung von mit Phosphorsäure aktivierter Kohle eine Ausbeute von 97% an Äthylchlorid.

b) Neuerdings wird Äthylchlorid auch aus Äthylen oder äthylenhaltigen Gasen dargestellt. Man leitet sie mit Chlorwasserstoff zusammen über Katalysatoren. Eventuell wird bei erhöhter Temperatur und unter Druck gearbeitet. Es ist schwer zu sagen, welches der vielen angegebenen Verfahren sich im großen bewährt hat. Als Katalysatoren dienen Aluminiumspäne (*BASF*, *D. R. P.* 403 507), Aluminiumchlorid (CARBIDE & CARBON CHEMICAL CORPORATION, New York, *A. P.* 1518 1ˇ2, 1 560 625; *t. Meer*, *D. R. P.* 420 441; *E. P.* 235 521 [1925]), Eisenchlorid (H. SUIDA, *E. P.* 229 298 [1925]; *F. P.* 591 753), Holzkohle (*t. Meer*, *D. R. P.* 369 702; a. *D. R. P.* 417 170), Kiesabbrand (*Bayer*, *D. R. P.* 361 041), Wismuttrichlorid (J. B. WIBAUT, *E. P.* 209 722 [1923]; *F. P.* 574 800; vgl. *Chem. Ztrlbl.* **1924**, II, 2446). Siehe ferner *M. L. B.*, *E. P.* 216 368 [1923]; *F. P.* 566 041 und W. TRAUBE, *D. R. P.* 362 741.

Äthylchlorid dient als Betriebsstoff für Kälteerzeugungsanlagen (vgl. C. F. JENKIN, *Chem. Ztrlbl.* **1923**, III, 900). Eine derartige Anlage kann gleichzeitig mit einer Extraktionsvorrichtung für Fette und Öle — Äthylchlorid ist ein ausgezeichnetes Extraktionsmittel — verbunden werden (G. YOUNG, *E. P.* 203 389 [1922]; THE SOLVENT EXTRACTION REFRIGERATION COMPANY, *F. P.* 563 433 [1923]). In gleicher Weise verwendet man Gemische von Äthylchlorid und Methylchlorid.

Ferner dient Äthylchlorid zum Alkylieren, besonders von Phenolen und Aminen. Möglicherweise wird das aus Äthylen gewonnene Äthylchlorid einmal Ausgangsmaterial zur Fabrikation von Alkohol.

Geringe Mengen werden in der Medizin als Lokalanaestheticum („Kelen") gebraucht, zum Teil im Gemisch mit Methylchlorid („Anästhin", „Anästhol"), Äthylbromid („Äthyloform") oder diesen beiden Verbindungen zusammen („Narcoform", „Somnoform", „Coryloform"). Die Lance-Parfums (*Monnet*) bestehen aus Lösungen von Riechstoffen in Äthylchlorid.

Über die technische Verwendung von Äthylchlorid s. auch A. HENNING, *Journ. Soc. chem. Ind.* **39** T, 1 [1920].

Literatur: A. WOLFRUM, Chemisches Prakticum. Leipzig 1903, Wilhelm Engelmann.

G. Cohn (Knecht).

Äthylen, $CH_2:CH_2$, ist ein süßlich riechendes Gas, das sich bei $-1,1^0$ und $42^1/_2$ *Atm.* verflüssigt. *Schmelzp.* -169^0; Kp_{757} $-102,7^0$; *D* (flüssig) 0,6095. Kritische Temperatur 13^0, kritischer Druck über 60 *Atm.* Äthylen brennt mit leuchtender Flamme, bildet mit Luft (3 *Vol.* Sauerstoff) ein explosives Gasgemisch und ist in Wasser wenig löslich. Alkohol löst etwa 3,5 *Vol.* Von Schwefelsäure wird das Gas bei $160-170^0$ unter Bildung von Äthylschwefelsäure glatt absorbiert. Mit Chlorsulfonsäure vereinigt sich Äthylen zu Chlorsulfonsäureäthylester (W. TRAUBE, *Schw. P.* 89054 [1920]). Durch geeignete Katalysatoren wird es bei gewöhnlicher Temperatur zu hochwertigen Ölen polymerisiert (*Ztschr. angew. Chem.* **1927**, 750; *F. P.* 628 603).

Es addiert Chlor und Brom zu Äthylenchlorid bzw. Äthylenbromid, Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff zu Äthylchlorid bzw. Äthylbromid. Kokereigas enthält 2,1—2,4% Äthylen, Leuchtgas etwa 4%, amerikanisches Ölgas 15—16%, manchmal sogar 19,5—22,5%. Zur Gewinnung des Äthylens dienen 3 Methoden. Man kann es *a)* aus Leuchtgas, Kokereigasen, Ölgas (*Chem.-Ztg.* **1927**, 550) u. s. w. isolieren, wobei es als Nebenprodukt anfällt, wenn gleichzeitig Wasserstoff hergestellt wird (vgl. Ammoniak, synthet. Bd. **I**, 363), *b)* aus Acetylen durch Hydrierung oder schließlich *c)* aus Alkohol durch Abspaltung von Wasser erzeugen.

a) Aus äthylenhaltigen Gasen wird das Äthylen durch Verflüssigung gewonnen (L'AIR LIQUIDE, SOC. ANON. POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITION DES PROCÉDÉS GEORGE CLAUDE, *F. P.* 585 207, 585 996). Von gleichzeitig verflüssigtem Methan kann man Äthylen durch Fraktionierung trennen (J. BRONN, *D. R. P.* 338 358). *Bayer* (*D. R. P.* 370 037) absorbiert das Gas, nachdem die Benzolkohlenwasserstoffe durch Abkühlung abgeschieden worden sind, durch aktive Kohle bei niedriger Temperatur.

b) Acetylen wird durch Hydrierung mit molekularem Wasserstoff recht glatt in Äthylen übergeführt, wenn man sich eines geeigneten Katalysators in üblicher Weise bedient. Am zweckmäßigsten dürfte die Verwendung von Nickel sein (H. LANE, G. H. RYBERG, G. HILDING, *D. R. P.* 262 541; W. H. ROSS, *A. P.* 1 392 852; W. H. ROSS, J. B. CULBERTSON, J. P. PARSONS, *Journ. Ind. engin. Chem.* **13**, 775 [1921]). W. KARO (*D. R. P.* 253 160) verwendet eine Kombination edler (*Pd*) und unedler (*Ni*) Metalle. Das ELEKTRIZITÄTSWERK LONZA, Basel, erhöht die Ausbeute an Äthylen, indem es das zu verarbeitende Acetylenwasserstoffgemisch mit Methan oder Stickstoff verdünnt (*Schw. P.* 94224 [1921]). Über Reduktion des Acetylens mit Chromoxydulsalzen s. W. TRAUBE, *D. R. P.* 287 565, 295 976; derselbe und W. PASSARGE, *B.* **49**, 1692 [1916].

c) Zur Darstellung von Äthylen aus Alkohol dient im großen das Verfahren von W. IPATIEW (*Journ. prakt. Chem.* [2] **67**, 421 [1903]; cf. J. WALTER, *D. R. P.* 168 291; *F. P.* 360 785; *E. P.* 21941 [1905]). Man leitet Alkoholdampf über erhitztes Aluminiumoxyd. Wendet man als Katalysator ein Gemisch gleicher Teile Aluminiumhydroxyd und Bimsstein an, das 1h auf 300° erhitzt wurde, so erzielt man beispielsweise, bei 326° arbeitend, eine Ausbeute von 99,6% an Äthylen (J. E. GORIS, *Chim. et Ind.* **11**, 449 [1924]).

Im Weltkriege wurde Äthylen nach dieser Methode von der *BASF* dargestellt. Man arbeitete bei einer Temperatur von 380–400°. Der Katalysator behielt 10–20 Tage lang seine Wirksamkeit. Die Ausbeute an Äthylen betrug etwa 90% d. Th. In der amerikanischen Anlage in Edgewood wurde Kaolin, eingefüllt in ein eisernes Rohr von 3 Zoll Durchmesser, als Katalysator gebraucht; es wurde eine Temperatur von 500–600° eingehalten. Der Alkoholdampf wurde mit Wasserdampf gemischt. Eine Einheit dieser Anlage lieferte 400 m^3 Äthylen mit einem Reinheitsgrad von 92–96% in der Stunde. Die Ausbeute betrug 85% des angewendeten Alkohols. Die ganze Anlage umfaßte 40 solcher Einheiten. Das Gas wurde auf Dichlordiäthylsulfid verarbeitet, von dem die Anlage 40 *t* in 24h liefern konnte.

Man erhält ferner fast quantitative Ausbeuten an Äthylen, wenn man den Alkohol in auf 200–220° erhitzte Phosphorsäure tropfen läßt (G. S. NEWITH, *Proceed. Roy. Soc. London* **17**, 147 [1901]; *Journ. chem. Soc. London* **79**, 915 [1910]). Phosphorsäure, von Koks absorbiert, war der Katalysator, den die Engländer im Kriege zur Zersetzung des Alkohols anwendeten. Darstellung mittels Borsäureanhydrids s. P. VILLARD, *Ann. Chim.* [7] **10**, 389 [1897]. Einen geeigneten Ofen für die Herstellung von Äthylen aus Alkohol beschreibt A. A. BACKHAUS, *A. P.* 1 402 336. Andere Beschreibungen der Apparatur findet man in dem Buch von FRIES und WEST (s. Literatur). Reinigung des erhaltenen Äthylens durch Kompression: ELEKTROCHEMISCHE WERKE G. M. B. H., Berlin, *D. R. P.* 266 519. Die Zersetzung des Alkohols durch die verschiedenen Katalysatoren bespricht C. J. ENGELDER (*Journ. physical. Chem.* **21**, 676 [1917]).

Im kleinen erhält man Äthylen am einfachsten durch Erhitzen von Alkohol mit *konz.* Schwefelsäure (s. Äthylenbromid).

Verwendung. Äthylen dient zur Herstellung von Äthan (Bd. **I**., 650), von Äthylenchlorid (Bd. **I**, 758) und Äthylenbromid (Bd. **I**, 757), von Äthylchlorid, Äthylbromid (Bd. **I**, 751), und besonders von Äthylenchlorhydrin und Glykol (s. u.). Die aus dem Gas leicht zu gewinnende Äthylschwefelsäure kann auf Alkohol und Äther verarbeitet werden (s. Äthylalkohol, Bd. **I**, 651). Durch Oxydation geht Äthylen glatt in Formaldehyd über (J. WALTER, *D. R. P.* 168 291; W. A. BONE und R. V. WHEELER, *Journ. chem. Soc. London* **85**, 1637 [1904]; R. WILLSTÄTTER, *D. R. P.* 350 922; derselbe und W. BOMMER, *A.* **422**, 36 [1921]; PLAUSON FORSCHUNGSINSTITUT G. M. B. H., *D. R. P.* 344 615; *BASF*, *D. R. P.* 397 212 und *D. R. P.* 408 184). Darstellung von Sprengstoffen aus Äthylen: CHEM. FABRIK KALK und OEHME, *D. R. P.* 310 789. Läßt man unreife Früchte, wie Tomaten, Bananen, Orangen und besonders Citronen, mehrere Tage mit verdünntem Äthylen in Berührung, so reifen sie, wobei sich ihr Säuregehalt stark vermindert und ihr Zuckergehalt erhöht; gleichzeitig gewinnen sie an Wohlgeschmack (*A. P.* 1 475 938; E. M. CHAVE und F. E. DENNY, *Ind. engin. Chem.* **16**, 339 [1924]; L. O. REGEIMBAL und R. B. HARVEY, *Journ. Amer. chem. Soc.* **49**, 1117 [1927]; HARVEY, Chem. Bulletin **14**, 101, 125 [1927]). Über die Verwendung von Äthylen als Betäubungsmittel (Narkose) s. *Chem. Ztrlbl.* **1925**, I, 1341; II, 69. Über die Herstellung von Dichlordiäthylsulfid mit Chlorschwefel s. Kampfstoffe, chemische.

Literatur: A. A. FRIES AND C. J. WEST, Chemical warfare. London 1921. — W. MALISOFF und G. EGLOFF, *Journ. physical. Chem.* **23**, 65 [1919]. *G. Cohn.*

Äthylenalkohol, Äthylenglykol, Glykol, $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, ist eine farblose, etwas schwer bewegliche Flüssigkeit von süßem Geschmack. *Schmelzp.* –17,4°; $Kp_{764,5}$ 197–197,5°; Kp_{90} 138–140°; D^0 1,1270. Es mischt sich mit Wasser und Alkohol, 1,1 Tl. löst sich in 100 Tl. Äther. Durch Behandlung mit Chlorschwefel (L. CARIUS, *A.* **124**, 257 [1862]) oder Siliciumtetrachlorid (F. TAURKE, *B.* **38**, 1668 [1905]) geht es in Äthylenchlorhydrin über.

Es wird wahrscheinlich aus Äthylenchlorid in der Technik gewonnen. Die übliche Verseifung des letzteren durch Kochen mit Pottasche und Wasser ist unzweckmäßig. Man erzielt fast quantitative Ausbeuten, wenn man Äthylenbromid mit einer *konz.* Lösung von Natriumacetat oder Natriumphosphat erhitzt und die Reaktion durch allmählichen Zusatz von Soda stets schwach alkalisch hält (*Bayer, D. R. P.* 410 857). O. MATTER (*D. R. P.* 299 074, 369 502, 373 187) erhitzt Äthylenchlorid mit Natriumbicarbonat und Wasser unter allmählichem Zusatz von Soda, Natriumhydroxyd bzw. Alkali oder Erdalkalicarbonaten ev. bei Gegenwart von Metallen unter Druck auf 130—140°. Auch gelöschter Kalk, sowie besonders Eisenoxyd oder Hydroxyd sollen sich sehr gut eignen (*Kunststoffe* **1927**, 190). Vorgeschlagen wurde auch, zunächst Äthylendiacetat herzustellen und dieses in geeigneter Weise zu spalten (cf. ED. SEELIG, Dresden, *D. R. P.* 41507; L. HENRY, *Bull. Soc. chim. Belg.* **30**, 732 [1906]; *Chem.-Ztg.* **31**, 19 [1907]). Gleichmolekulare Mengen Äthylenbromid (570 *g*) und wasserfreies Kaliumacetat (300 *g*) werden unter Zusatz von Eisessig bis zur Vollendung der Reaktion am Rückflußkühler gekocht (10h). Dann destilliert man alle Flüssigkeit sorgfältig im Vakuum ab und erhitzt sie nochmals mit der gleichen Menge Kaliumacetat und Eisessig. Das dann erhaltene Destillat wird fraktioniert. Man erhält in fast quantitativer Ausbeute Äthylendiacetat. Noch bequemer und billiger ist die Darstellung des Diacetats durch direktes Erhitzen von Äthylenchlorid mit trocknem Kalium- oder Natriumacetat (K. H. MEYER, *D. R. P.* 332 677; *Bayer, D. R. P.* 404 999). Zum Zweck der Verseifung kocht man den Ester (z. B. 1460 *g*) mit Methylalkohol (4 *Mol.* = 280 *g*), der 1—2% Salzsäuregas enthält, 1h lang und destilliert das Reaktionsgemisch direkt. Neben Essigsäuremethylester gewinnt man Glykol in einer Ausbeute von etwa 90% d. Th. Weniger empfehlenswert ist die Verseifung des Diacetylglykols mit Hilfe von halbgelöschtem Kalk (L. HENRY, *Bull. Soc. chim. Belg.* [3] **36**, 9 ff. [1899]).

Griesheim (*D. R. P.* 300 122) gewinnt Glykol in quantitativer Ausbeute durch direkte Oxydation von Äthylen mit Permanganatlösung. Auch kann man Äthylen durch Behandlung mit Natriumhypochloritlösung in Glykolchlorhydrin überführen und die erhaltene Lösung durch Kochen zu Glykol verseifen (*Du Pont A. P.* 1 594 608, sowie CARBIDE & CARBON CHEMICALS CORP., New York, *E. P.* 264 124; *F. P.* 619 190), ein Verfahren, das für dessen technische Herstellung (s. u. unter Äthylenchlorhydrin) sehr gut dienen kann. In Amerika wird es seit 2 Jahren von der CARBIDE & CARBON CHEMICALS CORP., einer Tochtergesellschaft der UNION CARBIDE & CARBON CORP. in South-Carleston, hergestellt (1926 etwa 2500 *t*, Verkaufspreis M. 2,70 pro 1 *kg*) und in Deutschland von der *I. G.* und TH. GOLDSCHMIDT A. G. Die CHEM. FABRIK KALK, G. M. B. H. stellt es aus Äthylenoxyd dar (*D. R. P.* 416 604; vgl. *D. R. P.* 403 643).

Glykol kann in vielen Fällen anstatt Glycerin benutzt werden. Als Tegoglykol wurde es zu diesem Zweck von TH. GOLDSCHMIDT, Essen, in den Handel gebracht. Es hindert das Einfrieren des Wassers in Automobilkühlern (Glysantin der *I. G.*), es dient als Schmiermittel für kleine Eismaschinen, verhindert das Verziehen von Holz beim Beizen mit Wasserfarben, kann für die Herstellung von elastischem Leim und zum Druck von Farbstoffen auf Geweben benutzt werden. Die Hauptverwendung dürfte es aber z. Z. zur Herstellung von Glykoldinitrat finden. In der Textilindustrie wird es zum Weichmachen von Textilfasern (TH. GOLDSCHMIDT, *D. R. P.* 305 192) und Verfilzen von Fasern (CHEMISCHE FABRIKEN WORMS, *D. R. P.* 307 791) empfohlen, zur Herstellung von Stempelfarben (TH. GOLDSCHMIDT, *D. R. P.* 309 911; A. SCHAPIRO, *D. R. P.* 339 143), zur Neutralisation von Fetten (durch Veresterung freier Fettsäuren [H. SCHLINK & CIE., Hamburg, *D. R. P.* 315 222]). Verwendung zu Stahlhärtebädern s. E. DEISENHAMMER und K. NEUDECKER, *D. R. P.* 316 800.

Eine ganze Anzahl von ***Glykolderivaten*** hat neuerdings in der Technik Verwendung gefunden, Äther und Ester, sowie Anhydroverbindungen des Glykols, ferner das Äthylenchlorhydrin. Von Glykoläthern seien erwähnt:

Glykolmonomethyläther, $CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. Kp_{743} 124,5°; D^{15}_{15} 0,9748 (Lösungsmittel GM der *I. G.*).

Glykoldimethyläther, $CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. Kp_{713} 82—83°; D^{20} 0,8732

Glykolmonoäthyläther, $C_2H_5 \cdot O \cdot H_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. Kp_{743} 134,8°; D^{15}_{15} 0,9360 (Cellosolve der CARBIDE & CARBON CHEM. CORP., New York; Lösungsmittel GA der *I. G.*).

Glykoldiäthyläther, $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. $Kp_{758,8}$ 123,5°; D^{20} 0,8484.

Diese Äther werden durch Methylierung von Glykol oder aus Äthylenchlorhydrin in üblicher Weise erhalten. Aus Äthylenoxyd gewinnt man Monoalkyläther durch Behandlung mit Methyl- bzw. Äthylalkohol und etwas Schwefelsäure (*I. G., F. P.* 610 282). Man verwendet besonders die Monoalkyläther als Lösungsmittel für Acetylcellulose, Nitrocellulose (s. *Chem.-Ztg.* **1927**, 546), Manilakopal, Elemiharz, Kunstharze und Farbstoffe (Nigrosin, Litolechtscharlach; *I. G., E. P.* 256 229 [1926]). Die mit ihnen hergestellten Lacke sind haltbar, weil sie keine (verseifbaren!) Säureradikale enthalten. Die Äther sind praktisch geruchlos.

Von Glykolestern seien genannt:

Glykolmonoacetat, $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *Kp* 182°. Wird durch Kochen von Äthylenbromid mit der gleichen Menge Kaliumacetat und 85%igem Alkohol, durch Kochen des Glykoldiacetats mit Methylalkohol oder auch aus Glykol durch partielle Acetylierung erhalten.

Glykoldiacetat, $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *Kp* 185—187°; *D* 1,128. Löslich in 7 *Vol.* Wasser bei 22°, mischbar mit Alkohol und Äther. Die Darstellung aus Äthylenbromid wurde schon oben beschrieben; entsteht auch aus Glykol durch Acetylierung mit verdünnter Essigsäure (CARBIDE AND CARBON CHEMICALS CORP., New York, *A. P.* 1 534 752).

Glykoläthylätheracetat, $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *Kp* 158°. Entsteht aus Glykolmonoäthyläther mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid.

Diese Ester sind ausgezeichnete Lösungsmittel für Harze (Kopal, Schellack) und Farbstoffe (Nigrosin), Gelatinierungsmittel für Nitro- und Acetylcellulose (*A. P.* 1 534 752); sie eignen sich auch, mit Benzol oder Toluol gemischt, zum Entfernen alter Lacke und Anstriche.

Auch die Phthalsäureester des Methyl- bzw. Äthylglykols

$$C_6H_4(CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot \text{Alkyl})_2$$

finden als Weichhaltungsmittel PA (Äthyl) bzw. PM (Methyl) technische Verwendung (*Chem.-Ztg.* **1927**, 567).

Glykoldinitrat, $NO_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot NO_2$. Flüssigkeit. D^{15} 1,4960. Wird durch Behandlung von Glykol mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und *konz.* Schwefelsäure erhalten. Wird als Sprengstoff, der vor dem Nitroglycerin infolge seines niedrigeren Erstarrungspunktes manche Vorteile hat, in Amerika in großen Mengen (*Chemische Ind.* **50**, 671 [1927], sowie *Chem.-Ztg.* **1927**, 550) verwendet (CHEM. FABRIK KALK, G. M. B. H. und H. OEHME, *D. R. P.* 338 056, 341 720, 376 000; s. auch *A. P.* 1 371 215, 1 560 426; *Chem.-Ztg.* **50**, 964 [1926]; **51**, 550 [1927]). Das BUREAU OF MINES hat z. B. nicht weniger als 25 Glykoldinitrat enthaltende Sprengstoffe zur Verwendung in amerikanischen Kohlenbergwerken zugelassen (*Ind. engin. Chem.* **18**, 1195 [1926]).

Von Anhydroverbindungen des Glykols sind als Lösungsmittel empfohlen:

Diäthylenglykol, $O(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)_2$. Kp_{760} 245°; D^0 1,132.

Triäthylenglykol, $(-CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)_2$. Kp_{760} 276°; D^{15}_{15} 1,138.

Äthylenoxyd, $O\langle{CH_2 \atop CH_2}$. Farblose Flüssigkeit, die bei 12,5° siedet. D^0 0,894. Die Verbindung entsteht, wenn man Glykoldiacetat bei 100° mit Chlorwasserstoff sättigt und das entstandene β-Chloräthylacetat $ClCH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ auf Ätzkali tropfen läßt (DEMOLE, *A.* **173**, 125 [1874]); ROITHNER, *Monatsh. Chem.* **15**, 665 [1894]). Zweckmäßiger ist es, eine Lösung von Äthylenchlorhydrin (s. u.) in kochende Alkalilauge, Kalkmilch u. s. w. fließen zu lassen (*BASF, D. R. P.* 299 682) oder sie über erhitzten Natronkalk zu leiten (CHEM. FABBIK KALK, G. M. B. H. und H. OEHME, *D. R. P.* 403 643). Die Verbindung dient zur Herstellung von Glykolderivaten (Äthern, Estern).

Äthylenchlorhydrin, $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ ist eine mit Wasser mischbare Flüssigkeit. Kp_{761} 132°; Kp_{22} 51—52°; D^{20}_4 1,1988. Ein Gemisch von 42,5% Chlorhydrin und 57,2% Wasser hat bei 735 *mm* Druck den konstanten *Kp* 95,8°. Im kleinen stellt man die Verbindung zweckmäßig aus Glykol selbst her, indem man es mit Chlorschwefel längere Zeit erwärmt oder mit Chlorwasserstoff bei 150—160° behandelt. Das erste Verfahren ist bequemer und gibt gute Ausbeuten. Im großen sind Äthylen oder äthylenhaltige Gase das Ausgangsmaterial. Man lagert unterchlorige Säure an das Äthylen an: $CH_2 : CH_2 + ClOH = ClCH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. Am geeignetsten ist aus Alkohol gewonnenes Äthylen (s. S. 754), ferner Ölgas mit etwa 35—40% Olefinen oder die Gase des Petroleumkracking-Prozesses (mit 10—12% Olefinen). Man leitet das Gas in möglichst feiner Verteilung, z. B. durch poröse Ton-

platten gepreßt, unter Kühlung in eine verdünnte wässerige Lösung von unterchloriger Säure. Diese wird zweckmäßig dadurch erhalten, daß man eine Suspension von Chlorkalk in Wasser mit Kohlendioxyd behandelt. Beide Gase werden gleichzeitig in die Chlorkalksuspension eingeleitet. Doch muß stets ein geringer Überschuß von Kohlendioxyd vorhanden sein. Die Temperatur der Flüssigkeit soll möglichst niedrig (5⁰) gehalten werden. Das Ende der Reaktion erkennt man mit Jodkaliumstärkepapier, mit dem kein freies Chlor mehr nachweisbar sein soll. Die Verarbeitung von 500 *kg* Chlorkalk beansprucht etwa $2^1/_2{}^h$. Es resultiert eine etwa 18–20%ige Chlorhydrinlösung, nachdem man das gebildete Calciumcarbonat abgesaugt hat. Sie kann direkt weiterverarbeitet werden. Auf diese Weise stellte die *BASF* nach *Fierz*, S. 444, Äthylenchlorhydrin her, um es auf Anilinoäthylalkohol (für Indigo) zu verarbeiten. Sie gewann ihr Äthylen aus Alkohol (*Du Pont, A. P.* 1 594 608; CHALELOID CHEMICAL COMPANY, *A. P.* 1 498 781, 1 498 782; vgl. CARBIDE AND CARBON CHEMICALS CORP., *A. P.* 1 496 675). Es ist giftig (*Chem. Ztrlbl.* **1927**, II, 2467).

Äthylenchlorhydrin ist ein Lösungsmittel für Acetylcellulosen (*Bayer, D. R. P.* 383 699, 406 426), Kunstharze (*BASF, D. R. P.* 403 645), Harze, Sikkative, eingetrocknete Ölfarben (*BASF, D. R. P.* 393 566). Man braucht es zur Fabrikation von Anilinoäthylalkohol (vgl. *BASF, D. R. P.* 163 043), von Heilmitteln (Novocain, Ristin = = Monobenzoylglykol; *Bayer*), von Dichlordiäthylsulfid (s. Kampfstoffe, chemische), und wahrscheinlich stellt die CARBIDE AND CARBON CHEMICALS CORP. daraus Äthylenglykol in großen Mengen (1926 etwa 2500 *t*, *Chemische Ind.* **1927**, 671) her.

Weiteres über Darstellung, Eigenschaften und Verwendung von Äthylenglykol und seinen Derivaten s. G. O. CURMER JR. und C. O. YOUNG, *Met. and Chem. Eng.* **28**, 169 [1923]; H. C. FULLER, *Journ. Ind. engin. Chem.* **16**, 624 [1924]; C. H. TAYLER und W. H. RINKENBACH, *Journ. Ind. engin. Chem.* **18**, 676 [1926]; DAVIDSON, ebenda **18**, 669 [1926]; *Chem.-Ztg.* **51**, 818 [1926]; *Farbe und Lack* **1926**, 582; *Chemische Ind.* **50**, 346 [1927]; A. NOLL, *Chem.-Ztg.* **51**, 546 [1927]; A. A. FRIES und C. J. WEST, Chemical Warfare, London 1921. *G. Cohn.*

Äthylenbromid, 1,2-Dibrom-äthan, $BrCH_2CH_2Br$, ist eine farblose, stark lichtbrechende, neutral reagierende Flüssigkeit von chloroformartigem Geruch und brennendem Geschmack, ziemlich leicht flüchtig, unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Äther. *Schmelzp.* 10,012⁰; Kp_{760} 131,6⁰; D_4^{20} 2,1816. Es entsteht durch Vereinigung von Äthylen mit Brom oder von Acetylen mit Bromwasserstoff.

Eine Lösung von 60 cm^3 Alkohol in 300 *g konz.* Schwefelsäure wird nach Zusatz von 200 *g* grobem Sand auf 160–170⁰ erhitzt. Man läßt eine Mischung von 200 cm^3 Alkohol und 300 g Schwefelsäure nachtropfen, wäscht das in regelmäßigem Strom entweichende Äthylen mit Wasser und Natronlauge und leitet es in 64 cm^3 Brom, das auf zwei Absorptionszylinder verteilt und mit einer dünnen Schicht Wasser bedeckt ist. Sonnenlicht beschleunigt die Reaktion. Das Äthylenbromid wird nacheinander mit Wasser, Natronlauge und wiederum mit Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und fraktioniert. Ausbeute 200 *g* (vgl. W. KESTING, G. BRINKMANN und H. ENGEL, *Ztschr. angew. Chem.* **38**, 362 [1925]). Darstellung aus Leuchtgas, Kokereigas, Ölgas, Generatorgas, Naturgas: DAMIENS, de LOISY und PIETTE, *F. P.* 535 210 [1920].

Die technische Herstellung erfolgt unter Benutzung der in Abb. 246 angegebenen Apparatur. Im Kühlbottich *1* ist eine Schlange von Steinzeug untergebracht, der von dem Vorratsgefäß *2* aus flüssiges Brom durch das Glasgefäß *3* und das Siphonrohr *4* hindurch zugeführt wird. Andererseits wird dem Apparat bei *5* Äthylengas zugeführt, das nach Passieren des Türmchens *6* und der Rohrleitung *7* bei *8* mit dem Brom zusammentrifft und im Gleichstrom im Schlangeninneren nach unten geführt wird. Die Schlange im Bottich *1* ruht zur unteren Hälfte in kaltem Wasser, das andauernd erneuert wird; die obere Hälfte wird vor Inbetriebsetzung durch einströmenden Dampf beheizt, später erhält sich die Temperatur durch die Reaktionswärme. Das gebildete und verflüssigte Äthylenbromid verläßt die Schlange bei *9* und fließt über durch das Siphonrohr *10* nach dem Türmchen *6*, um endgültig durch Siphonrohr *11* abzufließen. Die dem Äthylen beigemischten inerten Gase entweichen durch die Leitung *12* nach dem Türmchen *13* und entweichen aus ihm oben.

In die Leitung *12* ist eine Laterne *14* eingebaut. Es ist stets darauf zu achten, daß die durch *12* fließenden Gase durch Brom leicht gefärbt sind. Das den Gasen beigemischte Brom wird im Türmchen *13* durch eine geringe Menge fertiges Äthylenbromid absorbiert, das bei *15* aufgegeben wird. Andererseits wird das in dem bei *10* abfließenden Äthylenbromid enthaltene Brom durch das im Türmchen *6* aufsteigende frische Äthylen vollständig gebunden. Das rohe Äthylenbromid wird mit Sodalösung gewaschen und destilliert.

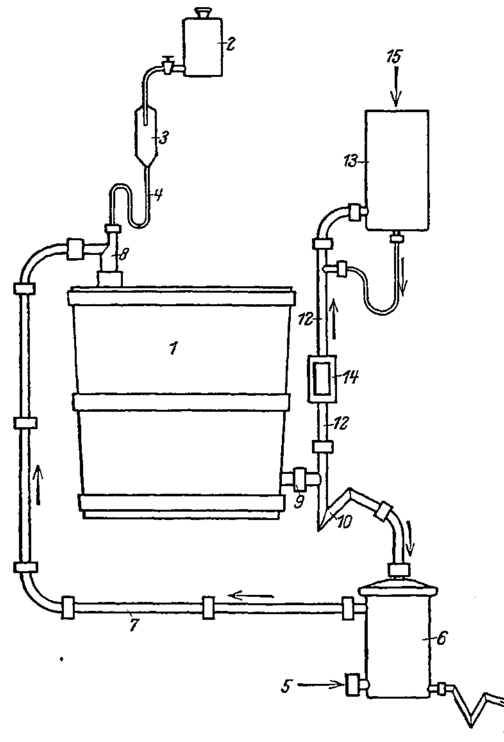


Abb. 246. Apparat zur Herstellung von Äthylenbromid.

Die Vereinigung von Acetylen mit Bromwasserstoff geht bei Belichtung (Sonnenlicht oder Quarzlampe) quantitativ vor sich bei gewöhnlicher Temperatur, während bei 0° sich 80% Vinylbromid bilden (RÖHM & HAAS A. G., *D. R. P.* 368 467; *A. P.* 1540 748; *F. P.* 546 163). Im *D. R. P.* 394 194 zeigt weiterhin die gleiche Firma, daß die Vereinigung der Komponenten zu Äthylenbromid auch in Gegenwart geringer Mengen von Gasen oder Dämpfen, wie ozonisiertem Sauerstoff, Luft, 1% Chlor, durchgeführt werden kann.

Äthylenbromid (Aethylenum bromatum) wird gegen Epilepsie empfohlen und dient ferner zur Herstellung von Äthylenalkohol (Bd. **I**, 754) und seinen Derivaten sowie einigen pharmazeutischen Produkten (Salicylsäureglykolester, *Bayer, D. R. P.* 404 999; Piperazin u. s. w.). Seine Hauptverwendung dürfte es aber in Mischung mit Tetraäthylblei als Antiklopfmittel (Ethylfluide), s. Motortreibmittel, haben (*Chem.-Ztg.* **1925**, 564; *Chem. Ind.* **48**, 62 [1925]). *Kubierschky* und *G. Cohn.*

Äthylenchlorid, 1,2-Dichlor-äthan, $ClCH_2 \cdot CH_2Cl$, ist eine farblose chloroformähnlich riechende, brennend süßlich schmeckende Flüssigkeit. *Schmelzp.* −36°; Kp_{760} 83,7°; D^0_4 1,28238. Es brennt mit grün gesäumter Flamme, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther, mischbar mit Fetten und ätherischen Ölen. Es muß vor Licht geschützt aufbewahrt werden. Ein Zusatz von 1−2% Alkohol erhöht seine Haltbarkeit.

Zur Herstellung leitet man gleiche Volumteile Äthylen und Chlor, beide gut getrocknet, in einen kühl gehaltenen Kondensationsraum. Die erhaltene Flüssigkeit wird mit 10%iger Sodalösung und Wasser gewaschen und darauf so oft mit $^1/_5$ *Vol. konz.* Schwefelsäure geschüttelt, als sich diese noch dunkel färbt. Dann wird das Präparat wiederum mit Wasser und Sodalösung geschüttelt, mit geschmolzenem Calciumchlorid getrocknet und schließlich fraktioniert. Die Vereinigung der beiden Gase wird durch Katalysatoren sehr beschleunigt, so durch Eisen- oder Kupferchlorid, Antimonpentachlorid (TH. GOLDSCHMIDT A. G. und O. MATTER, *D. R. P.* 298 931), Tierkohle (E. ALEXEJEWSKI, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 55, 403, vgl. *BASF, D. R. P.* 420 500), ferner durch Verwendung von verflüssigtem Chlor (UNION CARBIDE COMPANY, New York, *Schw. P.* 92115 [1919], *D. R. P.* 437 000). Zweckmäßig wird nach dem obigen *D. R. P.* 298 931 im Kreislaufe mit einem Überschuß von Äthylen bei einer Katalysatortemperatur von 30−120° gearbeitet und das gebildete Äthylenchlorid immer aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Ausgangsmaterial können auch äthylenhaltige Gase (Leuchtgas, Kokereigas, Ölgas, Gase, die bei der Herstellung von Crack-Benzin auftreten u. s. w.) sein (TH. GOLDSCHMIDT A. G. und F. BERGIUS, *E. P.* 147 909 [1920]; DAMIENS, de LOISY und PIETTE, *F. P.* 535 210 [1920]). In Amerika (*Chemische Ind.* **1927**, 671) soll hierfür Naturgas verwendet werden, was bei dessen geringem Gehalt an Äthylen wenig wahrscheinlich erscheint. Darstellung aus Äthylen, *HCl* und Luft mit Kupfer als Katalysator: *I. G., D. R. P.* 430 539. Technisch möglich ist vielleicht auch die Darstellung aus Acetylen und Chlorwasserstoff: RÖHM & HAAS A. G., *A. P.* 1 540 748 in Gegenwart von NO_2 als Katalysator. Vgl. auch *D. R. P.* 278 249 (*Griesheim*). Es wird von der CARBIDE AND CARBON CHEMICALS CORP., New York, im großen Maßstabe, wahrscheinlich aus den Gasen, die bei dem Cracken von Erdöl auftreten, oder vielleicht auch aus Äthylen (s. d.), das aus Alkohol gewonnen wird, hergestellt und zu etwa 55 M. pro 100 *kg* angeboten (*Chem.-Ztg.* **1927**, 562). Es ist also auch im Preise wettbewerbsfähig mit Tri- und Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel.

Die Verbindung ist ein Inhalationsanaestheticum, das nur selten noch gebraucht wird. Sie dient ferner, äußerlich angewendet, zur Bekämpfung rheumatischer Schmerzen und Neuralgien. Mit Hilfe von Äthylenchlorid werden zahlreiche organische Präparate gewonnen, wie z. B. Äthylendiamin, Monosalicylsäureglykolester (*Boehringer, D. R. P.* 218 466; *Bayer, D. R. P.* 404 999), Zimtsäureglykolester (*Bayer, D. R. P.* 235 357). Mit Benzol und $AlCl_3$ kondensiert gibt es Dibenzyl, das durch Oxydation leicht in Benzaldehyd und Benzoesäure verwandelt werden kann. Die Hauptver-

wendung findet es aber zur Herstellung von Äthylenalkohol (Glykol) (Bd. I, 754) sowie besonders als Extraktionsmittel für Öle, Fette, Wachse, Harze, zur Reinigung von Pelzen u. s. w. Es greift Metalle nicht an und ist gegen Wasser, Säuren, Alkalien beständig (*Chem.-Ztg.* **1927**, 32). *G. Cohn.*

Äthylendiamin, α-β-Diaminoäthan, $H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, ist eine schwach ammoniakalisch riechende und ätzend schmeckende Flüssigkeit. *Schmelzp.* 8,5°; *Kp* 116,5°; D^{15} 0,902. Das Hydrat $H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2 + H_2O$ schmilzt bei 10°, siedet bei 118° und hat D^{15} 0,970. Äthylendiamin ist in Wasser leicht löslich. Die Base mischt sich nicht mit Benzol, ist in etwa 300 Tl. Äther löslich und mit Ätherdampf sehr flüchtig.

Zur Darstellung erhitzt man 42 Tl. Äthylenchlorid mit 510 Tl. 33%iger Ammoniaklösung 5^h im Autoklaven auf 115—120°. Das in bekannter Weise isolierte Chlorhydrat zersetzt man durch Destillation mit Ätznatron und Natronkalk (KRAUT, *A.* **212**, 251 [1882]; vgl. R. G. TARGHER, *Journ. chem. Soc. London* **117**, 1351 [1920]).

Einige Verbindungen des Äthylendiamins haben therapeutische Verwendung gefunden. Die Verbindung mit Silbernitrat (Argentamin *Schering*) ist ein Antigonorrhoicum; eine Verbindung mit Theophyllin (Euphyllin) wirkt diuretisch. Eine sterile Lösung von 2% Diamin mit 10% Calciumchlorid dient, intravenös beigebracht, zur Stillung von Blutungen (Calvicen). Ein Salz mit α-Bromisovaleriansäure (H. GOLDSCHMIDT und O. NEUSS, *F. P.* 543 912 [1921]) wird als Sedativum und blutdrucksteigerndes Mittel empfohlen. Eine mit Camphersäureanhydrid erhaltene Verbindung zeigt typische Campherwirkung (*M. L. B., D. R. P.* 408 183). Komplexe Quecksilberverbindungen des Äthylendiamins empfiehlt *Schering* als Saatgutbeize (*D. R. P.* 406 801). Nitrate und Chlorate der Base werden als Sprengstoffe gerühmt (A. STÄHLER, *D. R. P.* 288 114, 288 240, 290 999). Sie ist auch gleich manchen ihrer Salze und Derivate als Vulkanisationsbeschleuniger in Vorschlag gebracht worden (MORTON, *A. P.* 1503 702; s. auch *A. P.* 1592 820). *G. Cohn.*

Äthylenimin s. Piperazin.

Äthylsäureblau RRX (*I. G.*) ist ein saurer Azofarbstoff, dessen Diazokomponente das p-Amino-dimethylanilin und dessen Azokomponente die 1,8-Dioxynaphthalin-4-sulfosäure bildet. Es wird dargestellt nach den *D. R. P.* 70885 [1892] (*Friedländer* **3**, 598) und 77169 [1891] (*Friedländer* **3**, 1007). Der Farbstoff färbt Wolle und Seide in saurem Bade marineblau und läßt Baumwolleffekte weiß. Verwandte Marken sind B und BX. *Ristenpart.*

OH OH

$(CH_3)_2N$—⟨⟩—N = N—⟨⟩⟨⟩

SO_3Na

Äthylsulfhydrat, Äthylmercaptan, $C_2H_5 \cdot SH$, ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von durchdringendem, charakteristischem Geruch und Geschmack, sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther, mit blauer Flamme brennbar. Kp_{760} 37°; D_4^{20} 0,83907. Mercaptan krystallisiert bei schnellem Verdunsten (Bildung eines Hydrates?). Seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid blau gefärbt. Es bildet leicht Metallverbindungen, z. B. mit Quecksilberoxyd $Hg(SC_2H_5)_2$. Brom liefert Äthylbromid, *konz.* Salpetersäure oxydiert zu Äthansulfosäure.

Darstellung: P. KLASON, *B.* **20**, 3411 [1887]; F. KRÜGER, *Ztschr. chem. App.* **1**, 553, 601 [1906]. Zur Darstellung im kleinen sättigt man die Lösung von 1,8 *kg* *KOH* in der doppelten Menge Wasser mit Schwefelwasserstoff und destilliert die entstandene Kaliumsulfhydratlösung zusammen mit 3 *kg* äthylschwefelsaurem Kalium. Ausbeute 600 *g*. Nach KLASON arbeitet man zweckmäßig folgendermaßen. Man gießt allmählich 1 *l* Alkohol in ein Gemisch von 500 cm^3 *konz.* und 500 cm^3 rauchender Schwefelsäure. Die Flüssigkeit läßt man nach Erkalten in eine Lösung von 4 *kg* Krystallsoda, die reichlich mit Eisstücken versetzt ist, einlaufen. Dann dampft man ein, indem man darauf achtet, daß die alkalische Reaktion stets erhalten bleibt, beseitigt das auskrystallisierte Natriumsulfat zum größten Teil, fügt eine aus 800 *g* *KOH*, wie angegeben, hergestellte Lösung von Kaliumsulfhydrat hinzu und erwärmt das Gemisch auf dem Wasserbade. Man gewinnt 400 *g* Rohmercaptan. Dieses enthält etwas Äthylsulfid. Zu seiner Beseitigung behandelt man das Produkt mit Natronlauge, hebt das

unlösliche Sulfid ab und fällt das Mercaptan mit Salzsäure aus der alkalischen Lösung wieder aus. Bei der Darstellung im großen ersetzt man das Kaliumsulfhydrat durch Natriumsulfhydrat und trennt das Mercaptan vom Äthylsulfid durch Fraktionierung. Die bis 35° übergehenden Anteile bilden das zur Weiterverarbeitung bestimmte Produkt. 65 *kg* Kaliumsulfhydrat werden mit 40 *kg* Sprit und 30 *kg* Äthylchlorid in einem Rührautoklaven 6–8 h im Wasserbade erhitzt. Nach völligem Erkalten bringt man an dem Verschlußgewinde des Autoklaven einen Kühleraufsatz an und destilliert nunmehr direkt das Mercaptan, bis 35° gehend, dann – bis 90° – den Sprit ab. Man erhält etwa 25 *kg* technisches Mercaptan. Sorgfältigste Dichtung der Apparatur ist notwendig (KNECHT).

Mercaptan ist Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Sulfonal, Trional und Tetronal. *G. Cohn.*

Äthylsulfid, Diäthylsulfid, $(C_2H_5)_2S$, bildet eine farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. $Kp_{754,7}$ 91,9°; D_4^{20} 0,83676. Der Körper vereinigt sich mit Quecksilberchlorid zu einer krystallinischen Substanz und addiert Äthyljodid.

Darstellung: P. KLASON, *B.* **20**, 3413 [1887]; *Journ. prakt. Chem.* [2] **15**, 218 [1877]; J. FINCKH, *B.* **27**. 1239 [1894]. Man verfährt nach der für die Gewinnung von Äthylsulfhydrat (s. d.) gegebenen Vorschrift mit der Abänderung, daß man die zur Verwendung gelangende Kalilauge nur zur Hälfte mit Schwefelwasserstoff sättigt. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Der widrige Geruch der Verbindung kann durch Erhitzen mit Kupferpulver auf 260–280° fast völlig beseitigt werden.

R. LANGHANS (*D. R. P.* 134738) benutzt die Verbindungen des Diäthylsulfids mit den Halogeniden des Platins und Goldes, um auf Stahl oder Eisen spiegelglänzende Überzüge der Edelmetalle zu erzeugen.

Bei der technischen Darstellung des Äthylmercaptans wird Äthylsulfid in großen Mengen als unerwünschtes Nebenprodukt gewonnen, das durch Verbrennen beseitigt werden muß. *G. Cohn.*

Äthylviolett (*I. G., Ciba*) ist das Chlorid des Hexaäthyl-pararosanilins. Dargestellt wird es nach dem *D. R. P.* 26016 [1883] durch Einwirkung von Phosgen auf Diäthylanilin bei Gegenwart von Chlorzink (*Friedländer* **1**, 78). Der Farbstoff löst sich in Wasser und Alkohol mit veilchenblauer Farbe und färbt Wolle und Seide in saurem Bade, Baumwolle auf Tannin-Brechweinsteingrund.

$(C_2H_5)_2N$ — C — $=N(C_2H_5)_2 \cdot Cl$

$N(C_2H_5)_2$

Ristenpart.

Äthylweinsäure, Weinsäuremonoäthylester, $CO_2H \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, bildet (GUÉRIN-VARRY, *Ann. chim.* [2] **62**, 58; *A.* **22**, 238 [1837]) schiefe rhombische sehr zerfließliche Säulen von süß-saurem Geschmack, schwerer als Wasser. *Schmelzp.* 90°.

Zur Darstellung löst man Weinsäure in der gleichen Menge kochendem Alkohol und dunstet die Flüssigkeit bei 60–70° auf $^2/_3$ ein. Dann verdünnt man mit Wasser und läßt freiwillig krystallisieren. Technisch wird die Verbindung durch Kochen von Weinsäure mit Alkohol hergestellt. Auf die Gewinnung in fester Form wird verzichtet.

Äthylweinsäure findet auf Vorschlag von BRANDT und COSMANOS für den Blaudruck auf Baumwolle Verwendung. Sie wird in ähnlicher Weise wie Acetin (und Lävulinsäure) zum Lösen von Indulin benutzt. Beim Dämpfen der aufgedruckten Farbe zerfällt der saure Ester in Weinsäure und Alkohol. Letzterer löst den Farbstoff, so daß er in die Faser eindringen kann, und verdampft dann. Leider greift die Säure das Gewebe stark an. *G. Cohn.*

Atome sind die kleinsten, künstlich im allgemeinen nicht mehr zerlegbaren Teilchen der chemischen Elemente. Daß sie unter Umständen weiter zerfallen können, ist durch die Entdeckung der radioaktiven Elemente bewiesen worden. *K. Arndt.*

Atomwärme. Multipliziert man die spezifische Wärme eines Elementes mit seinem Atomgewichte, so erhält man die Atomwärme. Für die meisten Elemente ist die Atomwärme bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr 6,4 (Regel von DULONG und PETIT). Da die spezifische Wärme mit der Temperatur wächst, u. zw. für die verschiedenen Stoffe in verschiedenem Grade, so kommt der Regel von DULONG und PETIT nicht die Bedeutung eines Gesetzes zu. Bei sehr tiefen Temperaturen ist die Atomwärme oft sehr klein, z. B. für Silber bei –190° 2,4 und bei –241° gar nur 0,25; Diamant hat sogar in der Nähe des „absoluten Nullpunktes" eine unmeßbar geringe Atomwärme. *K. Arndt.*

Atophan (*Schering*) ist der wortgeschützte Name für die seit längerer Zeit bekannte 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure, die zuerst von DÖBNER und GIESECKE

(A. **242**, 291) erhalten wurde, indem sie absolut alkoholische Lösungen von molekularen Mengen Brenztraubensäure, Benzaldehyd und Anilin 3 h lang auf dem Wasserbad erwärmten. Es wird auch hergestellt durch Kondensation von Isatin und Acetophenon bei Gegenwart von mehr als 1 *Mol.* Alkali in wässeriger Lösung (*D.R.P.* 287304). Die Umsetzung in alkoholischer Lösung hatte PFITZINGER (*Journ. prakt. Chem.* **56**, 292 [1897]) bereits beschrieben. Kleine Nadeln von bitterem Geschmack. Das reine Präparat schmilzt bei 210°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkalien und, erwärmt, auch in Säuren. Im Handel ist Atophan in Tabletten zu 0,5 *g*. In Dosen von 3—4 mal täglich 1 *g* bewirkt Atophan eine stark gesteigerte Ausfuhr der Harnsäure aus dem Organismus, so daß der Harn eine mehr oder minder starke Trübung von harnsauren Salzen aufweist. Der Urin nimmt oft nach Atophangenuß eine bordeauxrote Färbung an. Um eine Reizung der Nieren durch die ausgeschiedenen Harnsäurekryställchen zu vermeiden, wurde die gleichzeitige Darreichung von Natriumbicarbonat empfohlen.

Atophan wurde 1911 zur Behandlung der Gicht empfohlen; auch bei Gelenkrheumatismus, ferner bei Neuralgien u. s. w. wurde es an Stelle der Salicylpräparate mit gutem Erfolge gegeben.

Zahlreiche Derivate des Atophans sind hergestellt worden und führten zu nachfolgenden Patenten: *D.R.P.* 244497, 244788, 246078, 249766, 252643, 261028, 264389, 267208, 267209, 270487, 270994, 275963, 277438, 279195, 281097, 281136, 281603, 284232, 285499, 287216, 287304, 287804, 287959, 287993, 288303, 288865, 290703, 292393, 293467, 293905, 294159, 301591, 303681, 305885, 325713, 341113, 342048, 344027, 344501, 351464, 362539, 373285, 418496. Diese Patente beziehen sich auf Salze, Ester, Amide, Amino- sowie Oxyderivate, die Carbonsäuren, Homologe, Diphenyl- und Dichinolylderivate, Sulfoverbindungen, Halogenderivate, hydrierte Verbindungen u. s. w. Kaum eine chemische Reaktion ist dem Atophan erspart geblieben. Nachdem die Kliniker in über 15 Jahren die Handelspräparate untersucht haben, ist neben dem Standard-Atophan nur noch das Novatophan, der Methylester, geblieben. Im In- und Ausland ist das Präparat unter anderer Bezeichnung im Handel, z. B. Artamin (DR. NEUMANN & Co., Adlershof). Eine Mischung von Novatophan mit Acetylsalicylsäure ist Arcanol (*Schering*), Icterosan (*Schering*), das gelöste Natriumsalz in Ampullen, das Natriumsalz (5%) sowie 0,16% Novocain, mit dem gleichen Teil salicylsaurem Natrium findet in Lösung als Atophanyl viel Verwendung. Iriphan, das Strontiumsalz, Leukotropin, das Urotropinsalz (Hexamethylentetramin) in Urotropinlösung. Der Äthylester des Atophans als Acitrin (*I. G.*), Atochinol (*Ciba*), der Allylester (*Schw. P.* 81056) sind im Handel. Lytophan (C. A. F. KAHLBAUM, Berlin), ist Phenylchinolin-dicarbonsäure und Hexophan (*I. G.*) eine Oxphenylchinolindicarbonsäure. Artosin ist eine Atophananthranilsäure (*D.R.P.* 406148, *Boehringer*).

Ganz andere Indikationen als das Atophan selbst haben seine hydrierten Derivate. Infolge der strychninartigen Wirkung finden sie Verwendung bei multipler Sklerose, Tabes, Polyneuritis u. s. w., dabei fehlt die Wirkung auf die Harnsäureausfuhr. Diese strychninartige Wirkung ist am stärksten in dem aus Isatin und α-Tetralon hergestellten Tetrophan, einer Dihydronaphthacridinmesocarbonsäure (*Riedel*). *Dohrn.*

Atoxyl s. Arsenverbindungen, organische, Bd. **I**, 597.

Atrinal (CHEM. WERKE GRENZACH A. G.) wird als innerer Atropinschwefelsäureester bezeichnet. *Schmelzp.* 238—239°, weniger giftig als Atropin. Pantopon-Atrinal, Kombination von Pantopon 0,02 *g* mit Atrinal 0,001 *g* in Ampullen. *Dohrn.*

Atropin s. Solaneen-Alkaloide.

Attritin (VER. CHEM. WERKE, Charlottenburg). Ampullen mit je 2,25 cm^3 einer sterilen Lösung von 17,5 *g* Natriumsalicylat und 2,5 *g* Coffein in 100 *g* Wasser. Zur intravenösen Injektion bei Rheumatismus, Ischias. *Dohrn.*

Ätzen s. Glas, Metallätzung und Reproduktionsverfahren.

Ätzfarben s. Druckerei.

Ätzfarbstoffe (*I. G.*) sind mit Hydrosulfit NF leicht ätzbare saure Azofarbstoffe für Wolle, z. B. Ätzblau B, BG extra, C, G und Ätzschwarz BF extra, BN, C, NF. *Ristenpart.*

Auer-Metall s. Ceritmetalle und pyrophore Legierungen.

Aufbereitung der Erze. In dem Fördergut der Gruben und Tagebaue sind die zu gewinnenden Mineralien meist mehr oder weniger grob bzw. fein eingesprengt, d. h. die einzelnen Mineralkörner liegen in allen möglichen Korngrößen im Gestein eingebettet. Alle die Verfahren nun, die die Trennung dieser nutzbaren Mineralien von den nicht nutzbaren bzw. der nutzbaren voneinander bewirken und die Erzeugung von hütten- bzw. handelsfähigen Erzen ermöglichen, werden als Aufbereitungsverfahren bezeichnet und die Anlagen, in denen dies geschieht, als Aufbereitungen[1]. Die Art und der Umfang einer solchen Aufbereitungsanlage richtet sich, abgesehen von der Zusammensetzung des Förderguts und der jeweiligen Art und dem Wert der im Haufwerk enthaltenen Erze, nach den gestellten Forderungen über die Höhe des Ausbringens und der Anreicherung, nach der Art der Verwachsung, der Lage der Aufbereitung in bezug auf die Entfernung bis zur Hütte bzw. nach den Transportkosten, nach den Kraftkosten, der Menge des vorhandenen Wassers und im Auslande zum Teil nach dem Bildungsgrad der Arbeiter.

So verschieden die Aufbereitungsverfahren im einzelnen auch sein mögen, kann man doch bei fast allen folgende ineinandergreifende Vorgänge als hauptsächlichste immer unterscheiden: Das Zerkleinern des Förderguts entsprechend dem Verwachsungsgrad der Erze auf eine bzw. mehrere Korngrößen nacheinander, verbunden mit der Unterteilung des zerkleinerten Guts in einzelne Klassen von bestimmter Korngröße bzw. Sorten von gleicher Fallgeschwindigkeit im aufsteigenden Wasserstrom und die Trennung der in den einzelnen Klassen und Sorten vorhandenen Gemenge von haltigen und unhaltigen Bestandteilen in handelsfähige bzw. hüttenfähige Erze und in Berge. Hierbei muß ein gewisser Verlust mit in Kauf genommen werden. Da jedes Aufbereitungsverfahren außerdem mehr oder weniger erhebliche Kosten verursacht, geht das Bestreben dahin, die Verfahren so einfach wie möglich zu gestalten. Aus diesem Grunde werden in der Grube entfallende gröbere Erzstücke — Derberze — vielfach schon getrennt von dem Fördergut gewonnen und außerdem gröbere Bergestücke in der Grube schon ausgehalten und dort versetzt. In einigen Fällen genügt es auch, aus den geförderten Erzen die gröberen Kornklassen auszuscheiden und diese nachzuklauben, wie z. B. bei einigen Eisenerzen, Manganerzen und Schwefelkiesen. In den weitaus meisten Fällen ist das Fördergut zu arm an Erz und zu verwachsen, teils mit der Gangart, teils mit anderen Erzen, um unbehandelt zu bleiben. In diesen Fällen setzt die eigentliche, die nasse Aufbereitung ein, gegebenenfalls unterstützt durch die magnetische und die Schwimmaufbereitung. Mit der nassen Aufbereitung wird häufig, entsprechend

[1] Aufbereitet werden: Platin-, Gold- und Silbererze, Blei-, Zink-, Kupfer-, Eisen-, Mangan-, Nickel-, Kobalt-, Titan-, Chrom-, Arsen-, Antimon-, Wolfram-, Zinn-, Molybdän-, Wismut- und Quecksilbererze, außerdem Diamanten, Monazitsande, Schwefelkies, Phosphorite, Magnesit, Flußspat, Schwerspat, Kryolith, Bauxit, Kaolin, Ton, Glimmer, Talk, Asbest, Korund, Bernstein, Erdwachs, einige Edel- bzw. Halbedelsteine enthaltenden Seifen, Graphit, Gekrätz, einige Kolonialprodukte sowie, auch im weiteren Sinne nicht zur Erzaufbereitung gehörig, die verschiedenen Kohlen und Salze.

dem Wert der Erze und dem Verwachsungsgrad, eine Scheidung und Klaubung durch Hand verbunden; dies besonders auch in den Fällen, wo mechanisch nicht oder nur schwer voneinander trennbare Mineralien vorkommen. Je nach der Lagerstätte muß dem einen oder anderen Vorgang mehr Bedeutung beigemessen bzw. müssen mehrere Vorgänge miteinander verbunden werden. Z. B. benötigen die Schwefelkiese von Merzdorf (Schlesien) keine vorsichtige stufenweise Zerkleinerung, sondern können gleich auf 1,5 *mm* infolge ihres Verwachsungsgrades zerkleinert werden; andererseits brauchen Spateisensteinhaufwerk (Siegerland) und einige Schwefelkiesvorkommen für die Sortierung infolge der großen spezifischen Gewichtsunterschiede nicht eng klassiert zu werden. Dagegen benötigen Bleiglanz-Zinkblende-Erze eine enge Klassierung, um die Sortierung, ohne Erzeugung von zuviel Zwischenprodukten, zu ermöglichen, bei Vorhandensein von Schwefelkies außerdem zur Erzeugung von hochwertiger Blende — gegebenenfalls nach vorhergehender Röstung — die magnetische Scheidung; Bleiglanz-Zinkblende-Erze, die Zinnstein enthalten, nach der Klassierung und Sortierung eine weitergehende Feinmahlung und eine nachfolgende Trennung des Sulfids von dem Oxyd durch ein Schwimmverfahren. Der Entwurf und Bau solcher Aufbereitungsanlagen für die verschiedensten Bedingungen gründet sich meist auf teilweise sehr umfangreiche Versuche[1], die in den Versuchsanlagen der Aufbereitungen bauenden größeren Maschinenfabriken vor dem Entwerfen der Pläne für den Bau einer Aufbereitungsanlage durchgeführt werden und, da man für den Entwurf alle in Frage kommenden Faktoren rechnungsmäßig nicht erfassen kann, auf im Lauf von Jahrzehnten gesammelte Erfahrungen. Die nachstehend aufgeführten Daten stimmen nicht immer mit den theoretischen Werten überein, sie sind vielmehr durch Versuche bestimmt und als Erfahrungswerte anzusehen. Ausdrücklich hingewiesen sei außerdem darauf, daß in den verschiedenen Bergbaubezirken die Ansichten über die geeignetste Art der Aufbereitung auseinandergehen und daher die Gepflogenheiten des einen mit denen des anderen nicht immer übereinstimmen. Derartige verschiedene Auffassungen sind in der folgenden Abhandlung nur ausnahmsweise berücksichtigt.

Zerkleinerung. Für die Art der Zerkleinerung in der Aufbereitung sind folgende Gesichtspunkte maßgebend: Liegen die Erze in verschiedenen Korngrößen vor und hat man ein Interesse daran, die Erze möglichst grob zu gewinnen, dann muß die Zerkleinerung stufenweise, d. h. allmählich vom Groben zum Feinen, erfolgen, etwa über die mittleren Korngrößen von 60, 30, 18, 12, 7, 5, 4, 2, 1 *mm*; ist das Erz jedoch hauptsächlich fein eingesprengt, dann zerkleinert man in vielen Fällen in einem Gang unmittelbar von etwa 50 auf 2 *mm*. Weiterhin sind die Zerkleinerungskosten in den Aufbereitungen von besonderer Bedeutung. Mit welchen Mitteln man sie so niedrig wie möglich zu halten sucht, ergeben die folgenden Ausführungen. Die am häufigsten gebrauchten Zerkleinerungsmaschinen sind: Steinbrecher und Rundbrecher (Rundbrecher werden in Europa weniger benutzt als Backenbrecher) für die Grobzerkleinerung, gegebenenfalls noch als Feinbrecher für die mittlere Zerkleinerung, dann Walzenmühlen und Kugelmühlen für die Zerkleinerung auf meist nicht unter 2 (1) *mm* und Rohrmühlen, Stabmühlen, Pendelmühlen und Pochwerke (die Pochwerke als Feinzerkleinerungsmaschinen sind als solche zum größten Teil überholt). für Zerkleinerung unter diese Korngröße. Andere, weniger häufig in Erzaufbereitungen gebrauchte Zerkleinerungsmaschinen sind Ringmühlen, Kollergänge — besonders für die Silber- und Goldaufbereitung — und Diskusbrecher. Da die Zerkleinerungsmaschinen unter Zerkleinerung ausführlich beschrieben werden, soll hier nur ihr Anwendungsgebiet (ohne besondere eingehende Beschreibungen der Maschinen) behandelt werden.

---

[1] Alle Zeit, Kosten und Mühe, die auf solche Versuche verwendet werden, sind nutzlos, wenn, wie es leider noch häufig geschieht, die zur Untersuchung und als Unterlage für das Projekt eingesendete Durchschnittsprobe nicht sorgfältig genommen ist.

Steinbrecher (Abb. 247). Die Größe des Aufgabegutes nach oben ist beinahe unbegrenzt; es sind Steinbrecher gebaut, die Stücke über 1 m^3 Inhalt zerkleinern. Nach unten wird man meist unter Korn von 40—50 *mm* als Aufgabe für den Steinbrecher nicht heruntergehen. Einige Daten über Steinbrecher (mit Stahlgußrahmen) sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt.

Maulöffnung Länge *mm*	250	400	500	650	920	1200
„ Weite *mm*	150	230	280	300	610	900
Gewicht in *kg*	1500	3900	8200	14 800	34 500	76 000
Umlaufe der Kurbelwelle *n*/Min.	250	220	200	200	200	180
Kraftbedarf etwa *PS*	3	10	16	22	50—60	100—110
Leistung bei 60 *mm* Spaltweite in m^3/Stunden etwa	1,5	4—5	6—8	10—12	22—24	25—35 (80—90)[1]

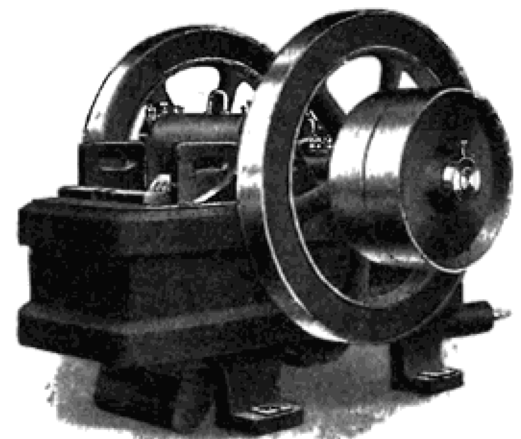


Abb. 247. Steinbrecher der FRIEDR. KRUPP GRUSONWERK A.-G., Magdeburg.

Die Korngröße, auf die man zerkleinert, richtet sich nach der Größe des Aufgabeguts für die Brecher. Zu berücksichtigen ist, daß die Spalteinstellung meist nicht der Korngröße des gebrochenen Guts entspricht, sondern je nach dem Bruch für eine Spalteinstellung von 30 bis 40 *mm* ein Korn von 40 bis 60 *mm* und für eine Spalteinstellung von 60 *mm* ein Korn von 60—100 *mm* ergibt. Feinsteinbrecher werden auf etwa 15—20 *mm* Spalt eingestellt. Die Hubhöhen der Steinbrecher betragen etwa 12—18 *mm*. Der Brechbackenverschleiß hängt von der Art des Erzes ab. Als Durchschnittswert kann man etwa 0,1 *kg* je 1 *t* verarbeitetes Gut annehmen.

Rundbrecher (Abb. 248). Diese haben bei gleichem Gewicht eine wesentlich größere Leistung und bei gleicher Leistung einen geringeren Kraftbedarf als Steinbrecher; sie sind dagegen weniger leicht zu überwachen und erfordern beim Auswechseln der dem Verschleiß unterworfenen Brecherteile (Brechkegel und Futterring) mehr Zeit und Arbeit; außerdem erfordern sie eine größere Bauhöhe als Backenbrecher. Man benutzt sie daher in der Hartzerkleinerung der Erzaufbereitung nur bei hohen Leistungen. Die nachstehende Tabelle (S. 765) über Rundbrecher zeigt einige vergleichbare Werte zu der oben aufgeführten Tabelle über Steinbrecher.

Abb. 248. Rundbrecher der FRIEDR. KRUPP GRUSONWERK A.-G., Magdeburg.

[1] Bei 100 *mm* Spaltweite.

Größe der zu brechenden Stücke bis *mm*	170–400	200–450	280–550	350–600
Durchmesser der Brechöffnung in *mm*	850	1 000	1 200	1 450
Gewicht in *kg*	15 000	18 700	25 500	37 000
Umläufe des Brechkegels *n*/Min.	133	125	117	108
Kraftbedarf *PS*	25–30	30–40	40–60	60–100
Leistung bei 60 *mm* Spaltweite in m^3/Stunden	13–18	20–30	25–35	40–60

Walzenmühlen. In der Erzaufbereitung benutzt man fast ausschließlich Walzenmühlen (Abb. 249) mit gußglatten Walzen und führt ihnen im allgemeinen Korn unter 40–50 *mm* Größe zu. Die unterste Korngröße, auf die man z. Z., nach der Einführung der Kugel- und Rohrmühlen, die Walzenmühlen zerkleinern läßt, beträgt etwa 2 *mm*. Es ist praktisch unmöglich, mit Walzenmühlen in einem Gang von 40—50 auf 2 *mm* zu zerkleinern. Erreichbar ist eine Zerkleinerung auf etwa den vierten Teil der Korngröße des Aufgabeguts, also von 40—50 auf 10–15 *mm*. Man muß, um die niedrigsten Betriebs- und Unterhaltungskosten zu erzielen, stufenweise zerkleinern; etwa von 40–50 auf 20 bis 25 *mm*, von 20–25 auf 8–10 *mm*, von 8–10 auf rund 5 *mm* und von 5 auf rund 2 *mm*, oder von 60 auf 15–20 *mm*, von 15–20 auf 6–7 *mm* und von 6–7 auf 2 *mm*. Häufig werden für die Zerkleinerung von Korn unter 5 *mm* sog. schnellaufende Walzen gebaut mit schmalen Walzen, aber größerem Durchmesser, z. B.



Abb. 249. Walzenmühle von FRIEDR. KRUPP GRUSONWERK A.-G., Magdeburg.

Walzendurchmesser *mm*	700	950	1200
Walzenbreite *mm*	150	150	150
Umdrehungen *n*/Min.	135–200	100–160	80–120

Einige Daten über gebräuchliche Walzenmühlen sind die folgenden:

Walzendurchmesser *mm*	550	700	950
Walzenbreite *mm*	275	300	320
Umdrehungen *n*/Min.	55	50	45
Gewicht in *kg*	4400	7300	11 000
Kraftbedarf *PS*	8	12	16
Leistung bei 8 *mm* Spalt in *t*/Stunden	6	8	10
Leistung bei 5 *mm* Spalt in *t*/Stunden	4	5,5	7

Der Verschleiß der Walzenringe ist, wie der Verschleiß der Brechplatten, von der Art des Aufgabeguts abhängig; als Durchschnittswert kann man etwa 0,2–0,25 *kg* je 1 *t* verwalztes Gut annehmen.

Siebkugelmühlen. Die meisten der in Aufbereitungen eingebauten Siebkugelmühlen (Abb. 250 und 251) arbeiten naß. Das Aufgabegut dieser Mühlen ist fast immer von Steinbrechern vorgebrochen, schwankt also in der Korngröße zwischen 40 und 80 *mm* und ist selten über 100 *mm*. Der Vorteil der Kugelmühlen gegenüber den Walzenmühlen liegt darin, daß ihr Austrag kein

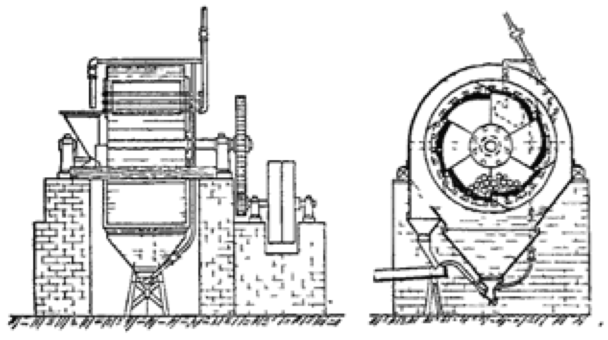


Abb. 250. Abb. 251.
Naßkugelmühle.

Überkorn liefert, und daß sie außerdem in einem Gange das Aufgabegut — wirtschaftlich — auf die gewünschte Korngröße zerkleinern können. Einige Daten über einige Kugelmühlengrößen sind folgende:

Größe der Mühle Nr.	3	4	6	8	10
Durchmesser der Mahltrommel (*mm*)	1 600	1 900	2 260	2 700	3 100
Breite der Mahltrommel (*mm*)	980	990	1 380	1 380	1 380
Umdrehungen (*n*/Min.)	30	27	25	21	20
Kraftbedarf (*PS*)	8—10	12—15	25—28	35—45	50—65
Gewicht einschließlich Stahlkugeln (*kg*)	5 250	7 550	12 100	16 250	23 000
Gewicht der Stahlkugeln (*kg*)	450	700	1 350	2 000	3 000

Der Wasserbedarf dieser Mühlen schwankt zwischen 3 und 6 m^3 je 1 *t* vermahlenen Guts; er ist abhängig von der Beschaffenheit des Aufgabeguts und von dem geforderten Zerkleinerungsgrad. Über die Leistungen der Kugelmühlen gibt nachstehende Tabelle einige Anhaltswerte. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß selbst bei gleichnamigen Erzen infolge verschiedener Härte und Zähigkeit beträchtliche Schwankungen in den Leistungen auftreten können. Als Vergleichswerte für eine Vermahlung des gleichen Guts auf verschiedene Korngrößen bzw. Maschenweiten sind einige Werte für Steinschotter mit angeführt.

Größe der Mühle Nr.	3					4				
Siebgewebe Nr.[1]	10	16	20	25	40	16	20	30	40	70
	Stündliche Leistung etwa *kg*									
Art des Erzes:										
Golderze	1800	—	—	—	—	—	—	1250	660	540
„ Ädelfors	—	—	—	—	860	—	—	—	—	—
„ silberhalt. Mexiko	—	—	—	—	1270	—	—	—	—	—
„ Serbien	—	—	850	—	—	—	—	—	—	—
„ Rhodesia	—	—	—	—	1270	—	—	—	—	—
Silbererze, Mexiko	—	—	—	—	—	—	—	1460	—	560
„ Huanchaca	—	—	—	—	1140	—	—	—	—	960
Wismuterze	—	—	2100	—	—	—	—	—	—	—
Schwefelkiese	—	1150	—	—	—	1500	—	—	—	—
Kupfererze, Südamerika	—	1425	—	—	—	—	—	—	—	—
„ nickelhaltige	—	—	1300	—	—	—	—	—	—	—
„ Inguaran	—	—	1000	—	—	—	—	—	—	—
„ Schweden	—	—	—	—	—	—	1350	—	—	—
Antimonerze	2300	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Bleierze, Harzer	—	—	—	—	—	1500	—	—	—	—
Bleizinkerze	1250	—	1500	—	—	—	2000	—	—	—
„ Italien	—	1800	—	—	—	—	—	—	—	—
Wolframerze	—	—	1300	—	—	—	—	—	—	—
Manganerze	—	—	1250	—	—	—	—	—	1600	—
Zinnstein, sehr hart	—	—	—	—	800	—	—	—	—	—
Quarz	—	—	—	—	1200	—	—	—	—	—
Steinschotter	—	2200	1670	1520	1410	—	—	—	—	400

Im Vergleich zur Leistung der Mühle Nr. 4 sind die durchschnittlichen Leistungen der übrigen Mühlen etwa folgende:

Naßkugelmühle Nr. 1 = $^1/_4$	Naßkugelmühle Nr. 4 = 1	Naßkugelmühle Nr. 7 = $2^1/_4$
„ „ 2 = $^1/_2$	„ „ 5 = $1^1/_2$	„ „ 8 = $2^3/_4$
„ „ 3 = $^3/_4$	„ „ 6 = $1^3/_4$	„ „ 10 = $3^1/_2$

Sieblose Kugelmühlen. Die sieblosen Kugelmühlen bilden den Übergang zu den Rohrmühlen; sie arbeiten nur naß. Man könnte sie auch als Rohrmühlen bezeichnen, deren Durchmesser größer ist als die Länge. — Die Abb. 252 stellt eine zerlegbare sieblose Kugelmühle dar. — Die sieblosen Kugelmühlen werden besonders als Vorzerkleinerungsmaschinen für die Rohrmühlen benutzt. Man führt

[1] Die Nummer des Siebgewebes entspricht der Maschenzahl auf den laufenden englischen Zoll.

ihnen meist ein Aufgabegut zu von etwa 50—20 *mm* Korngröße und läßt es im allgemeinen in diesen Mühlen auf etwa 1,5 *mm* zerkleinern; dabei entfallen etwa 50% als Korn unter Sieb 80. Man hat es bei diesen Mühlen im Gegensatz zu den Siebkugelmühlen also nicht in der Hand, durch Änderungen der Siebbespannung Änderungen der gewünschten Korngröße herbeizuführen. Will man die Leistung bzw. den Grad der Mahlung dieser Mühlen ändern, dann kann man es nur durch Erhöhung oder Erniedrigung des Kugelgewichts, Änderung der Kugeldurchmesser und Änderung der zugeführten Wassermenge. Einige Daten dieser Mühlen sind:

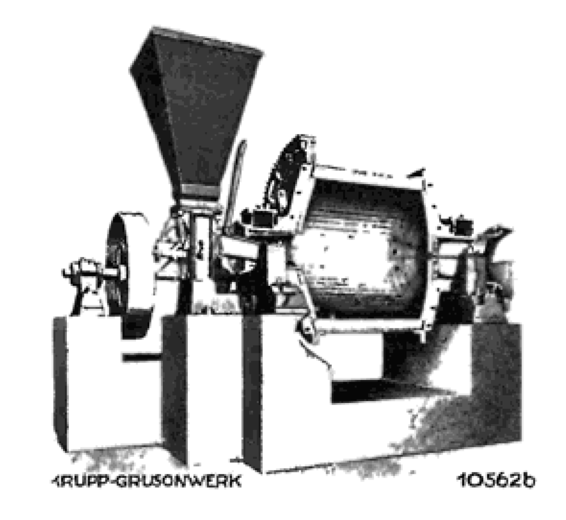


Abb. 252. Zerlegbare sieblose Kugelmühle. FRIEDR. KRUPP GRUSONWERK A.-G., Magdeburg.

Mahltrommeldurchmesser (*mm*)	1 800	2 200	2 470
Mahltrommelbreite (*mm*)	1 500	1 800	2 100
Umdrehungen (*n*/Min.)	28—30	25—28	23—26
Kraftbedarf (*PS*)	65	150	225
Gewicht der Mühle mit Stahlkugeln (*kg*)	23 500	36 000	45 500
Gewicht der Stahlkugeln (*kg*)	4 000	9 500	15 000
Anhaltswerte für die Leistung (*t*/Stunden)	5—10	10—15	15—30

Der Wasserverbrauch dieser Mühlen schwankt zwischen 1 und 3 m^3 je 1 *t* Erz.

Einige Mahlergebnisse der Mühle von 1800 *mm* Durchmesser und 1500 *mm* Länge für durch Steinbrecher vorzerkleinertes Gut, ausgedrückt in Siebanalysen, sind:

Sieb		Aufgabe 60 - 0 *mm* Schwedisches Kupfererz Siebrückstand		Sieb		Aufgabe 60 - 0 *mm* Schwedisches Eisenerz Siebrückstand	
Nr.	*mm*	einzeln	insgesamt	Nr.	*mm*	einzeln	insgesamt
		in Prozenten				in Prozenten	
20	0,8	8,5	8,5	20	0,8	0,7	0,7
40	0,5	16,8	23,3	40	0,5	7,9	8,6
80	0,25	33,7	59,0	80	0,25	23,6	32 2
100	0,15	4,0	63,0	100	0,15	45,2	77,4
unter Sieb 100		37,0	100,0	unter Sieb 100		22,6	100,0
		100,0				100,0	
Stundenleistung		6000 *kg*		Stundenleistung		7500 *kg*	
Kraftbedarf		60 *PS*		Kraftbedarf		60 *PS*	
Wasserbedarf		3 m^3 auf 1 *t* Erz		Wasserbedarf		1,25 m^3 auf 1 *t* Erz	

Rohrmühlen (Abb. 253). Die Naßrohrmühlen sind die in Erzaufbereitungen am meisten gebräuchlichen Feinzerkleinerungsmaschinen. In ihnen können Erze, die in Naßkugelmühlen, Pochwerken oder ähnlichen Maschinen vorzerkleinert sind, zu beliebig feinem Sand oder Schlamm aufgeschlossen werden. Das Aufgabegut der Rohrmühlen ist gewöhnlich auf etwa 2 *mm* vorzerkleinert; selten geht man mit der Aufgabe herauf bis auf 4 *mm*, in einigen Fällen jedoch auch bis auf 20 *mm*. Der Durchmesser der Mühlen ist abhängig von der Maximalkorngröße der Aufgabe; die Länge bestimmt den Grad der Feinheit des zerkleinerten Gutes. Als Mahlkörper werden meistens Flintsteine benutzt, bei gröberem Gut auch kleinere Stahlkugeln (24—40 *mm* Durchmesser), seltener benutzt werden Prismen, Dreikantkörper u. ä. Diese Mühlen haben eine im Verhältnis zu ihrem Kraftbedarf große Leistung. Die

Leistung der Mühlen ist abhängig von der Art des Erzes, dem Grad der Vorzerkleinerung und der geforderten Feinheit des gemahlenen Gutes; Art und Größe des Mahlkörpers sowie der Wasserbedarf richten sich nach der Art des zu vermahlenden Erzes und dem Feinheitsgrad. Im allgemeinen wird in Rohrmühlen das Mahlgut in einer Verdickung von 1:2 gehalten. Über die Menge der Mahlkörper (Flintsteine), Abmessungen der Mühle und Kraftbedarf gibt die nachstehende Tabelle Aufschluß. Einige Leistungsangaben sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

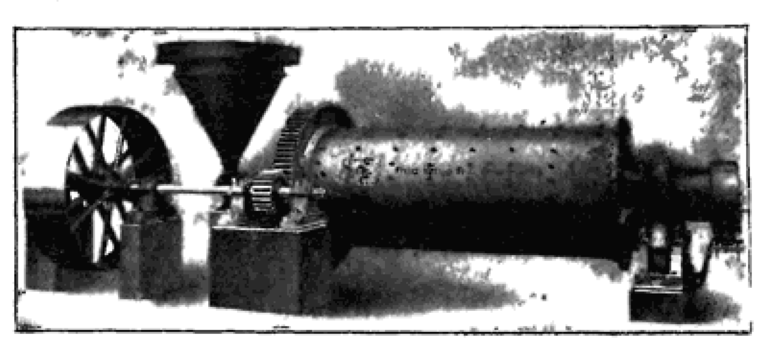


Abb. 253.
Naßrohrmühle der FRIEDR. KRUPP GRUSONWERK A.-G., Magdeburg.

Naßrohrmühlen (Flintsteine als Mahlkörper).

Nummer	4a	4	8	9	12
Lichter Durchmesser (*mm*)	1 240	1 240	1 400	1 400	1 550
Mahlrohrlänge (*mm*)	4 000	5 000	5 000	6 000	5 000
Umläufe in der Minute	33	33	31	31	29
Kraftbedarf (etwa *PS*)	30	35	45	52	56
Gewicht der Mühle (*kg*)	13 300	14 000	16 900	18 200	17 300
Gewicht der Flintsteine (*kg*)	2 900	3 600	4 600	5 500	5 700

Mahlergebnisse einer Rohrmühle von 1240 *mm* Durchmesser und 4000 *mm* Länge.
Kugelfüllung 3000 *kg* Flintsteine, Aufgabegut Magnetit und Quarz, Korn 6–0 *mm*.

Korn unter Sb. 40 im Aufgabegut	25%		24%		20%		23%	
Mahlergebnisse	in Prozenten		in Prozenten		in Prozenten		in Prozenten	
	einzeln	zusammen	einzeln	zusammen	einzeln	zusammen	einzeln	zusammen
über Sb. 20	–	–	–	–	0,11	–	0,80	–
Sb. 20–40	–	–	–	–	2,17	2,28	2,39	3,19
Sb. 40–60	6,5	–	6,4	–	6,49	8,77	7,31	10,50
Sb. 60–80	23,0	29,5	19,5	25,9	15,99	24,76	20,24	30,74
Sb. 80–100	9,0	38,5	9,8	35,7	8,02	32,78	9,36	40,10
Sb. 100–120	11,0	49,5	9,3	45,0	7,69	40,47	8,35	48,45
unter Sb 120	49,0	98,5	54,0	99,0	57,16	97,63	48,99	97,44
Verlust	1,5	100,0	1,0	100,0	2,37	100,0	2,56	100,00
Verdickung { Liter Wasser	1000	–	1000	–	494	–	657	–
Verdickung { *kg* Erz	1000	–	1000	–	1000	–	1000	–
Leistung *kg*/Stunden	1800	–	2000	–	3680	–	4030	–

Interessant sind einige Daten über die Leistung der Rohrmühlen einiger Witwatersrand-Aufbereitungen. Die Leistungen waren bei einer Mühle von 6 *m* Länge und 1,5 *m* Durchmesser 250 *t*/24^h bei einem Aufgabegut von 4,21 *mm* Korn und einer Zerkleinerung zu feinem Sand, dagegen aber nur 100 *t*/20^h bei einem Aufgabegut von 0,792 (Sb. 16) *mm* Korn und einer Zerkleinerung zu Schlamm. Im vorliegenden Fall betrug die Leistung bei einem 10–15fachen Zerkleinerungsgrad rund 90 *kg*/*PS* und 1^h bei der Erzeugung von feinem Sand und rund 36 *kg*/*PS* und 1^h bei der Erzeugung von Schlämmen. Die Betriebskosten hierbei waren je 1 *t* Aufgabe 0,75–1,00 M. bei Erzeugung von feinem Sand und 2–3 M. bei Erzeugung von Schlamm. Zu beachten ist der erhebliche Unterschied in den Gewichten der Flinteinfüllung und Stahlkugelfullung bei der gleichen Mühlengröße, dementsprechend der verschiedene Kraftbedarf und die verschiedene Ausführung der Mühle, wie aus nachstehender Gegenüberstellung hervorgeht.

	Durchmesser	Mahlrohrlange	*n*/Min.	Gewicht der Flintsteine	Gewicht der Stahlkugeln	Gewicht der Mühle	*PS*-Bedarf
Flintsteinfüllung	1400	6000	31	5500	–	20 900	52
Stahlkugelfüllung	1400	6000	31	–	14 500	24 100	135

Allgemeine Gesichtspunkte. Einige allgemeine Gesichtspunkte für den Einbau von Zerkleinerungsmaschinen in Aufbereitungen sind folgende: Hat man ein grobstückiges Fördergut, dann erfolgt zunächst die Vorzerkleinerung in Steinbrechern oder Rundbrechern auf etwa 40 *mm* Korngröße. Ob Stein(Backen-)brecher oder Rundbrecher vorzuziehen sind, hängt sehr von der in dem jeweiligen Bezirk herrschenden Auffassung ab. Im allgemeinen wird man Rundbrecher nur für größere Leistungen benutzen. Auf die Steinbrecher folgen dann meist Walzenmühlen oder Kugelmühlen. Walzenmühlen zerkleinern stufenweise nacheinander und erfordern ein Absieben des zerkleinerten Guts und ein Zurückheben des Überkorns zur Nachzerkleinerung. Siebkugelmühlen können gleich auf die gewünschte Kornklasse in einem Gange das Gut zerkleinern, erfordern jedoch unter anderem eine erhöhte Wartung. Im allgemeinen wird man in Siebkugelmühlen auf ein Korn von 10 und über 10 *mm* nicht zerkleinern; ob bei einer Zerkleinerung auf etwa 10 *mm* Siebkugelmühlen in Frage kommen können, hängt von der Art und Beschaffenheit des Aufgabeguts ab. Sieblose Kugelmühlen sind in der Hauptsache nur als Vorzerkleinerungsmaschinen für die Rohrmühlen zu betrachten. Nachstehende Gegenüberstellungen zeigen, zahlenmäßig ausgedrückt, einige dieser Zusammenhänge in der Leistung und Anordnung einiger Zerkleinerungsmaschinen.

Kugelmühlen. Die Abhängigkeit der Kugelmühlenleistung von der Korngröße des Aufgabeguts und der des geforderten Mahlguts zeigt nachstehende Gegenüberstellung für die Zerkleinerung eines äußerst zähen, Arsenikalkies führenden Serpentins.

Leistung in *t*/Stunden

a) Im Steinbrecher vorgebrochen auf 35 *mm* und in der Naßkugelmühle Nr. 3 zerkleinert auf Sieb 25 (etwa $^3/_4$ *mm*) 0,230

b) Im Steinbrecher vorgebrochen auf 35 *mm* und in der Naßkugelmühle Nr. 3 zerkleinert auf Sieb 16 (etwa 1 *mm*) 0,380

c) Im Steinbrecher vorgebrochen auf 35 *mm*, in Walzenmühlen nachzerkleinert auf 4 *mm*, das Korn über Sieb 25 abgesiebt und in der Naßkugelmühle Nr. 3 auf Sieb 25 (etwa $^3/_4$ *mm*) zerkleinert 0,490

d) Im Steinbrecher vorgebrochen auf 35 *mm*, in Walzenmühlen nachzerkleinert auf 3 *mm*, das Korn über Sieb 25 abgesiebt und in der Naßkugelmühle Nr. 3 auf Sieb 25 (etwa $^3/_4$ *mm*) zerkleinert 0,590

Die Siebanalysen des Mahlguts waren für *a*, *b* und *d* die folgenden, wobei *d* in d_1 und d_2 unterteilt ist; d_1 bedeutet die Siebanalyse des Kugelmühlenaustrags einschließlich Siebfeinem vom Walzwerk, d_2 die Siebanalyse ausschließlich von dem Kugelmühlenaustrag.

Korngröße	*a*		*b*		d_1		d_2	
	einzeln	insgesamt	einzeln	insgesamt	einzeln	insgesamt	einzeln	insgesamt
	in Prozenten							
Sb. 16–25 .	–	–	31,0	–	–	–	–	–
Sb. 25–40 .	27,0	–	21,4	52,4	23,2	–	33,7	–
Sb. 40–60 .	29,3	56,3	16,7	69,1	24,8	48,0	27,1	60,8
Sb. 60–80 .	4,3	60,6	3,5	72,6	3,4	51,4	7,9	68,7
Sb. 80–100 .	7,4	68,0	6,3	78,9	6,9	58,3	2,7	71,4
Sb 100–150 .	7,4	75,4	4,0	82,9	6,3	64,6	4,4	75,8
Sb. 150–200 .	8,3	83,7	3,8	86,7	4,6	69,2	5,8	81,6
Sb. –200 .	16,3	100,0	13,3	100,0	30,8	100,0	18,4	100,0
	100,0	–	100,0	–	100,0	–	100,0	–

Welchen Widerstand dieser harte und zähe Serpentin der Zerkleinerung bietet, erkennt man am besten daran, daß der Kugelverschleiß für 1 *t* auf $^3/_4$ *mm* zu zerkleinernden Serpentins 0,353 *kg* betrug, während man für weniger harte und zähe Erze mit 0,1 – 0,2 *kg* und für harte mit 0,2 bis 0,25 *kg* Abrieb pro 1 *t* Mahlgut rechnet. Der Verschleiß der Mahlplatten in Kilogramm entspricht etwa der Hälfte der für den Kugelverschleiß angegebenen Kilogrammwerte.

Kugelmühlen oder Walzenmühlen. Die Frage, ob Kugelmühlen oder Walzenmühlen für eine bestimmte Zerkleinerung vorzuziehen sind, ist häufig einseitig entschieden worden. Maßgebend ist zweifellos die Beschaffenheit des Mahlguts, d. h. die Siebanalyse; zu berücksichtigen ist allerdings auch eine Reihe von Umständen, wie unter anderem Bauhöhe und Wassermenge. Nachstehend einige Vergleichswerte: Bei *a)* und *b)* handelt es sich um mit Quarz verhältnismäßig eng verwachsenen Schwefelkies, Kupferkies und Magnetkies, der in einem Steinbrecher auf 45 *mm* vorgebrochen war; bei *a)* wurde das Gut in einer Naßkugelmühle Nr. 3 in einem Gange von 45 *mm* auf Sieb 8 (= rund

2 *mm* ⌀) vermahlen (Leistung 2,4 *t*/Stunden) und bei *b)* in mehreren Gängen nacheinander auf einer Walzenmühle (Walzen 950 × 320 *mm*) auf rund 2 *mm* verwalzt. Bei *c)* und *d)* handelt es sich um einen Schwefelkies in quarziger Grundmasse, in einem Steinbrecher vorzerkleinert auf 45 *mm*; das Gut unter 8 *mm* wurde aus dem Aufgabegut für die Kugelmühle und für die Walzenmühle herausgenommen. Bei *c)* wurde das Gut von 8–45 *mm* in der Trockenkugelmühle Nr. 1 durch Sieb Nr. 3 (etwa 6,5 *mm* ⌀) vermahlen (Leistung 1,2 *t*/Stunden) und bei *d)* auf drei hintereinander geschalteten Walzenmühlen – von denen die 2. und 3. das jeweilige Überkorn der vorhergehenden erhielt – (bei einer Bruttostundenleistung von 13,3 *t*) verwalzt.

Korngröße	*a*		*b*	
	einzeln	insgesamt	einzeln	insgesamt
	in Prozenten			
Sb. 8–15	21,2	–	19,5	–
Sb. 15–30	29,0	50,2	29,5	49,0
Sb. 30–80	26,8	77,0	26,5	75,5
Sb. 80–150	11,2	88,2	9,0	84,5
unter Sb. 150	11,8	100 0	15,5	100,0
	100,0	–	100,0	–
	c		*d*	
6,5 –4,75 ⌀	17,4	–	24,9	–
4,75–2,75 ⌀	16,0	33,4	20,4	45,3
2,75–2,0 ⌀	8,4	41,8	8,4	53,7
2,0 –1,0 ⌀	19,3	61,1	15,9	69,6
1,0–Sb. 30 ⌀	10,2	71,3	8,7	78,3
Sb. 30–60	12,2	83,5	10,0	88,3
Sb. 60–80	3,4	86,9	2,2	90,5
Sb. 80–100	3,2	90,1	2,5	93,0
Sb. 100–150	1,7	91,8	1,2	94,2
unter Sb. 150	8,2	100,0	5,8	100,0
	100,0	–	100,0	–

Ein anderer wesentlicher Gesichtspunkt ist folgender: Den Zerkleinerungsmaschinen soll nur das wirklich zu zerkleinernde Gut zugeführt werden, d. h. alles Korn, das schon die genügende Feinheit hat, soll vorher herausgenommen werden. Man erhöht hierdurch die Leistung, vermindert den Verschleiß und vermeidet die Weiterzerkleinerung des Gutes, das schon genügend weit zerkleinert ist. Verhältnismäßig leicht ist dies bei Steinbrechern durch Roste, bei Walzen- und Kugelmühlen und ähnlichen Maschinen durch Siebvorrichtungen zu erreichen. Schwieriger ist dies bei einem Aufgabegut von unter 2 *mm* für die Zerkleinerungsmaschinen, z. B. bei Rohrmühlen. Früher hat man, um auch bei diesen Maschinen die vorstehend erwähnten ungünstigen Bedingungen auszuscheiden, Spitzlutten vorgeschaltet; in neuerer Zeit werden diese meist durch die auf S. 779 beschriebenen Klassierer ersetzt. Die Anordnung ist dann folgendermaßen: Das Aufgabegut für eine Rohrmühle wird nicht unmittelbar dieser Mühle zugeführt, sondern zunächst einem Klassierer, der das noch zu zerkleinernde von dem schon genügend feinen Gut trennt, und nur das gröbere Gut wird der Rohrmühle zugeführt. Um in der Rohrmühle nicht unnötig fein zu mahlen bzw. zuviel Unterkorn herzustellen, wird der Austrag der Rohrmühle – in dem unbeschadet noch ungenügend fein zerkleinertes Gut vorhanden sein darf – wieder zum Klassierer zurückgeführt, der wiederum in genügend Feines und Grobes trennt. Man nennt diese Art der Zerkleinerung: „Zerkleinerung im geschlossenen Kreislauf mit einem Klassierer". Welche Verminderungen in der wirklichen Rohrmühlenaufgabe durch ähnliche Vorkehrungen erreicht werden können, hat sich bei den Randaufbereitungen am stärksten gezeigt[1].

Dort ist z. B. in einem Fall die Rohrmühlenaufgabe von 300–400 $t/24^h$ nach dem Einbau von vor die Rohrmühlen geschalteten Klassierern auf 150–200 $t/24^h$ zurückgegangen; trotzdem wird

[1] Nach Dipl.-Ing. P. TROTZIG, Die Fortschritte in der Golderzaufbereitung.

das gesamte Erz auf die für die Schlammlaugerei benötigte Feinheit gebracht (Rand Met. Pract. 171—174). Interessant sind ferner einige Daten über die Zerkleinerung, die eine der größten Golderzgruben — die HOLLINGER GRUBE in Canada — als Ergebnis einer großen Reihe von Versuchen gefunden hat. Es handelt sich hier um die geeignetste Schaltung der Zerkleinerungsmaschinen vom groben Vorbrechen bis zum Feinmahlen. Ursprünglich brach ein Steinbrecher auf 88 *mm*, dann ein Steinbrecher und eine Walzenmühle auf 37 *mm*; es folgten Pochwerke und eine Kugelmühle, die auf 10 *mm* zerkleinerten, und Rohrmühlen, die das Gut auf 70% unter 0,064 *mm* (Sieb 200) feinmahlten. Bei dieser Art der Anordnung kostete das Brechen bis auf 37 *mm* 0,42 M./*t* und das folgende Zerkleinern auf 0,064 *mm* 1,72 M./*t*. Nach dem Umbau der Zerkleinerungsanlage, wobei nur Steinbrecher, Walzenmühlen, Kugelmühlen und Rohrmühlen Verwendung fanden, gingen die Kosten für das Zerkleinern von 37 *mm* auf 0,064 *mm* Korngröße zurück von 1,72 M./*t* auf 1,09 M./*t*. Wenn man bedenkt, daß auf großen Goldgruben täglich mehr als 1000 *t* Erz fein zu mahlen sind, dann werden die weitgehenden Bestrebungen klar, die Kosten für die Zerkleinerung so niedrig wie möglich zu halten; d. h. jegliche erprobte Neuerung und Verbesserung möglichst bald zum Vorteil der eigenen Grube nutzbar zu machen. Im Zusammenhange mit diesen Ausführungen seien die Gesamtbetriebskosten (für 1923) einer großen Goldgrube angegeben:

Gesamtbetriebskosten je 1 *t* Erz	M. 20,409	
Davon Kosten für Aufbereitung	M. 4,8050 =	23,52%
„ „ „ Bergbau	„ 13,8300 =	67,78%
„ „ „ Allgemeines	„ 1,7740 =	8,70%
	M. 20,409 =	100,00%

Die Kosten für die Aufbereitung, Zerkleinerung und Cyanidverfahren je 1 *t* Erz verteilen sich hierbei folgendermaßen:

		% von 4,805	% von 20,409
Transport und Vorbrechen	0,5023	10,47	2,46
Kugelmühlen	0,2898	6,02	1,42
Pochwerke	0,5645	11,75	2,76
Rohrmühlen	0,7282	15,15	3,56
	2,0848	43,39	10,20
Cyanid	0,3834	7,97	1,87
Sonstiges	2,3368	48,64	11,45
Gesamtkosten der Aufbereitung	4,8050	100,00	23,52

Wenn auch bei anderen als Goldgruben das Anteilverhältnis zwischen Gruben- und Aufbereitungskosten sich zuungunsten der Aufbereitung verschieben kann, so erkennt man an dem Vergleich der vorstehenden Tabelle, wie durch eine Verbesserung in der Aufbereitung — besonders in der Zerkleinerung — die Gesamtgestehungskosten günstig beeinflußt werden können. Diesem muß jedoch stets gegenübergestellt werden, daß eine prozentual gleiche Verminderung der Unkosten für den Bergbau von wesentlich größerem Einfluß auf die Gesamtgestehungskosten ist. Da andererseits nicht die Menge in Tonnen des Förderguts letzten Endes die Unterlage für eine Wirtschaftlichkeit abgibt, sondern der in den Tonnen geförderte Metallgehalt, so erkennt man auch hier, wie wichtig es ist, die Interessen der Gruben — die Tonnen fördern wollen — und die Interessen der Aufbereitungen — die in den Tonnen einen möglichst hohen Metallgehalt wünschen — im Interesse der Gesamtanlage einheitlich und nicht, wie es häufig noch der Fall ist, getrennt zu gestalten.

Das Läutern. Durch das Läutern soll ein schmieriges Material (mit einem höheren Gehalt an Ton oder Letten) so gereinigt werden, daß die einzelnen Körner und Körnchen für die nachfolgende Behandlung freigelegt werden. Die Läuterung geschieht, falls nicht einfaches Abbrausen auf den Siebtrommeln bzw. Schüttelsieben genügt, in den nachstehend beschriebenen Apparaten. Bei nur schwach zu läuterndem Gut genügt es, wenn die erste Siebtrommel mit einem Läuterkopf versehen wird, aus dem das Gut unmittelbar in die anschließende Siebabteilung übertritt. Liegt lettiges Gut vor, das stärker geläutert werden muß, dann werden Läutertrommeln vor die Siebtrommeln geschaltet. Wesentlich für die Läutertrommeln ist, daß das Wasser meist der dem Eintrag des zu läuternden Guts entgegengesetzten Seite zugeführt wird. Größe und Ausführung der Läutertrommeln richten sich nach dem Aufgabegut. Für kleinere Leistungen und verhältnismäßig leicht zu behandelndes

Gut genügen meist konische Läutertrommeln mit einem Stahlblechmantel, der von Trommelsternen, die auf der durchgehenden Antriebswelle befestigt sind, gehalten wird; für größere Leistungen und schwierigeres Gut werden diese Trommeln meist zylindrisch gebaut. Diese Trommeln haben keine durchgehende Antriebswelle, sondern laufen mit ihren Laufringen auf Spurkranzrollen; sie werden häufig mit Verschleißplatten ausgekleidet und benötigen zum Austrag des geläuterten Guts Hubschaufeln oder ähnlicher Vorrichtungen. Nach der Abb. 254 wird das zu läuternde Gut durch die am Mantel versetzt angebrachten Stabroste *r* aus dem Wasser herausgehoben und dabei stark durchspült; derartige Trommeln läutern besser als einfache Trommeln mit Schlagwinkeln. Nach einer anderen Ausführung werden in diesen zylindrischen Trommeln auf der Innenseite des Stahlblechmantels messerähnliche Rippen angebracht, durch die die Läuterung verstärkt und beschleunigt werden soll. In besonders schwierigen Fällen werden Trommeln mit Messerwellen gebaut; dabei dreht sich dann die Messerwelle entgegen der Trommelaufrichtung. Eine größere zylindrische Trommel für schwierigeres Gut hat etwa 1,5—2 *m* Durchmesser, 3—4 *m* Länge, macht meist unter 10 Umdrehungen in der Minute, benötigt einschließlich Messerwelle zwischen 5 und 10 *PS* und leistet bis zu 5 *t*/Stunden; das Gewicht solcher Trommeln schwankt je nach Größe und Ausführung zwischen 5 und 15 *t*. Die erforderliche Wassermenge schwankt außerordentlich; ist Wasser genügend vorhanden und ist man nicht gezwungen, die Läutertrübe weiter zu verarbeiten, dann kann man bis zur höchstzulässigen Wassermenge gehen, bei der die zur erfolgreichen Auflösung und Läuterung immer erforderliche Dicke der Aufgabetrübe noch vorhanden ist. Muß die Läutertrübe weiter verarbeitet werden, dann darf man die Wassermenge nicht willkürlich einstellen, sondern immer nur mit Rücksicht auf die nachfolgenden Apparate, die nur bestimmte Wassermengen vertragen. Meistens wird man mit 50 bis höchstens 100 *l*/Min. für 1 *t*/Stunde Aufgabe auskommen müssen[1]. Eine Läutervorrichtung, die sich sehr gut bewähren soll, aber erst in der Einführung begriffen ist, ist der sog. Exzelsior-Waschapparat der Exzelsior-Maschinenbau-Gesellschaft, Stuttgart.

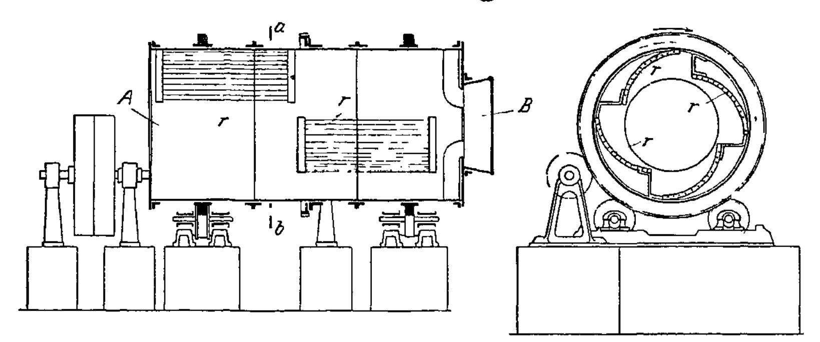


Abb. 254. Waschtrommel. *A* Aufgabe, *B* Austrag, *r* Roste.

Scheiden und Klauben. Zur Scheidung kommt all das Fördergut über etwa 60 *mm*, aus dem sich durch einfaches Abschlagen oder Zerschlagen mit dem Hammer handels- oder hüttenfähige Erze herstellen lassen; die zur Scheidung kommenden Erze dürfen demnach nicht fein verwachsen sein. Geschieden werden Spateisenstein, Bleiglanz, Zinkblende, Kupfererze, Schwefelkies, Wolfram-Zinnerze u. a. Die Leistungen der Arbeiter beim Scheiden sind je nach der Lagerstätte sehr verschieden; sie betragen z. B. bei einem Haufwerk von Bleiglanz, Zinkblende, Kalkspat, Quarz, Grauwacke und Tonschiefer im allgemeinen 50—100 *kg*/Stunden, selten bis zu 200 *kg*/Stunden geschiedenes Gut.

[1] In Aufbereitungen hat es sich eingebürgert, mit nachstehenden Größen zu rechnen: Wasserverbrauch der einzelnen Apparate in *l*/Min.; Wasserverbrauch der Gesamtanlage in m^3/Min.; Leistung der einzelnen Apparate und der Gesamtanlage in *t*/Stunden; Hubhöhe der Setzmaschinen, Herde und Schüttelsiebe in *mm*; Anzahl der Hübe in *n*/Min. Bei den Hubhöhen ist je nach der Bauart der Herde außerdem zwischen Hubscheibeneinstellung und wirklichem Hubausschlag zu unterscheiden.

Das Klauben ist ein Auslesen des vorgebrochenen, geläuterten und gesiebten Guts in Korngrößen von etwa 100—125 *mm*. Geklaubt werden je nach der Beschaffenheit der Erze meist Fertigprodukte (reine Erze) und reine Berge oder solche verwachsene Stücke, die den weiteren Aufbereitungsgang besonders stören würden, z. B. verwachsene Kupferkies-Zinkblende-Stücke. Die Leistungen der Klauber betragen bei einem Korn von 40—80 *mm*, bei demselben Haufwerk wie bei der Scheidung angegeben, im Durchschnitt etwa 80 bis 150 *kg*/Stunden geklaubtes Gut. Geklaubt wird auf Lesetischen (Abb. 255) oder Lesebändern. Ob Lesetische oder Lesebänder genommen werden, richtet sich nach den räumlichen Verhältnissen. Die Umfangsgeschwindigkeit für Lesetische beträgt etwa 150 *mm*/Sek.; die Geschwindigkeit der Lesebänder ist dieselbe.

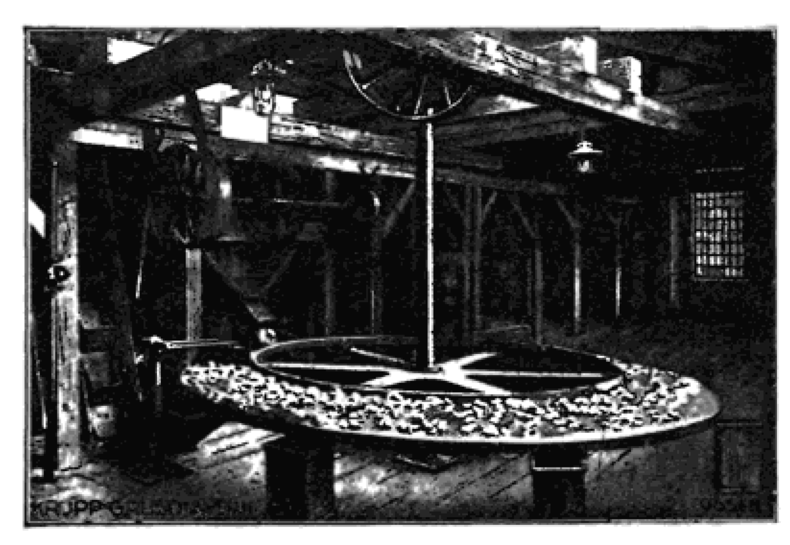


Abb. 255.
Lesetisch der FRIEDR. KRUPP GRUSONWERK A.-G., Magdeburg.

Roste. Zur Unterteilung des gröbsten Gutes in Grobes und Feines – vor dem Steinbrecher — werden Roste benutzt, meist feststehende, zum Teil aber auch schon bewegte. Derartige bewegte Roste (Abb. 256) haben den Vorteil, daß sie sich nicht zusetzen können, da, wie die Abbildung zeigt, die den Rost bildenden beiden Stabketten nach der Umlenkung in verschiedenen Höhen geführt werden und dadurch die Spaltweite etwa verdreifacht wird. Derartige Roste verarbeiten je nach der Größe zwischen 100 und 150 m^3/Stunden bei einem Spalt von 50—200 *mm*; Kraftbedarf 3—15 *PS*.

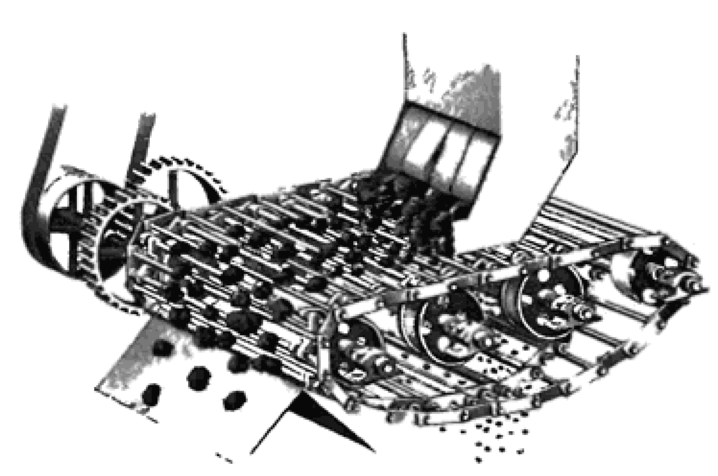


Abb. 256. Bewegte Roste
der FRIEDR. KRUPP-GRUSONWERK A.-G., Magdeburg

Siebtrommeln. In den seltensten Fällen kann das zerkleinerte Gut ohne weiteres Maschinen zugeführt werden, die es in nutzbare und nicht nutzbare Mineralien trennen; meistens muß das zerkleinerte Gut zunächst in einzelne Klassen von gleichen Korngrößen bzw. in einzelne Sorten von gleicher Fallgeschwindigkeit getrennt werden. Die Unterteilung des Korns in gleiche Kornklassen erfolgt in Siebtrommeln oder — seltener — Schüttelsieben für das gröbere Korn bis herab zu $^5/_4$ ($^3/_4$) *mm*. Unter $^5/_4$ ($^3/_4$) verstopfen sich die Siebe zu leicht, und man unterteilt daher im praktischen Betrieb dieses Gut nicht nach Kornklassen, sondern durch Strömen nach Sorten gleicher Fallgeschwindigkeit. Da beide Arbeiten,

das Klassieren in Siebtrommeln und das Sortieren in Stromapparaten, praktisch vorbereitende Arbeiten darstellen, werden sie zusammen besprochen, obwohl es theoretisch in gewissem Sinne berechtigt wäre, zusammen mit dem Klassieren in Siebtrommeln die Herdarbeit (das Waschen) und zusammen mit dem Strömen in Spitzlutten und Spitzkasten (dem Sortieren) die Setzarbeit (das Setzen) zu behandeln.

Das Klassieren nach der Korngröße bezweckt die Herstellung solcher Kornklassen, deren einzelne Bestandteile sich auf Setzmaschinen mit Erfolg noch trennen lassen, und geschieht auf runden bzw. quadratisch gelochten Siebblechen bzw. Drahtgeflecht. Man wird, schon um den starken Verschleiß der Siebbespannungen zu vermindern, darnach trachten, mit möglichst wenig Kornklassen auszukommen, und im Gegensatz zu der idealen Forderung, möglichst nur gleich große Körner den Setzmaschinen zuzuführen, versuchen, die Spanne zwischen den einzelnen Kornklassen möglichst groß zu nehmen. Diesen Bestrebungen sind jedoch für den praktischen Betrieb Grenzen gesetzt, vor allem dadurch, daß praktisch durch keine Siebvorrichtung eine restlose Trennung erzielt wird, da bei entsprechender Beschickung bzw. Leistung des Siebes immer ein gewisser Teil der kleineren Körner — das sog. Unterkorn — mit den gröberen Körnern zusammen ausgetragen wird. Als Anhaltswert für die Folge der einzelnen Lochgrößen kann man den Siebskalenquotient 2 annehmen, d. h. der Durchmesser des größten Korns in jeder Klasse soll nicht mehr als 2 mal größer sein als das kleinste Korn derselben Klasse. Es kann hinzugefügt werden, daß das Klassieren umso genauer sein, d. h. in umso engeren Grenzen stattfinden muß, je geringer der Unterschied in den *spez. Gew.* der zu trennenden Materialien ist, und entsprechend umgekehrt, ferner, daß die Unterhaltung der Siebe umso kostspieliger wird, je kleiner die Sieböffnungen werden. Einige Daten aus der Praxis über Siebskalen sind nachstehend aufgeführt:

Erz: Schwefelkies, Gangart Schiefer: 50, 35, 25, 17, 10, 5, 2, $^3/_4$ *mm*;
„ Bleiglanz, Zinkblende und Schwefelkies, Gangart Dolomit: 15, 12, 9, 7, 5, 2,75, 1,8 1,0 *mm*;
„ Kupferkies, Gangart und Nebengestein Spateisenstein, Quarz und Schiefer: 25, 20, 15, 12, 9, 7, 5, 4, 3, 2, 1, $^1/_2$ *mm*.

Diese Siebklasseneinteilung gilt jedoch nur für Kolbensetzmaschinen, nicht für Stauchsiebsetzmaschinen, bei denen für die in Frage kommenden Erze ein weit größerer Siebskalenkoeffizient zulässig ist. Z. B. können Spateisenstein, Grauwacke, Quarz und Tonschiefer noch mit Erfolg auf einer Stauchsiebsetzmaschine verarbeitet werden, wenn die Kornklasse der Aufgabe für eine Maschine 2—20 (25) *mm* beträgt. Bei der Bemessung der Größe der Siebe — seien es Trommel- oder Schüttelsiebe — ist die gesamte Siebfläche von der nutzbaren zu unterscheiden, wobei unter der nutzbaren Siebfläche die Summe der auf der ganzen Siebfläche vorhandenen Öffnungen verstanden ist. Rechnungsgemäß ist die nutzbare Siebfläche leicht zu erfassen; für rund gelochte Bleche durch $n = \frac{100 . \pi}{4} \cdot \left(\frac{d}{d+D}\right)^2$, worin n die nutzbare Fläche, d den Durchmesser der Lochung und D den Abstand der einzelnen Löcher voneinander darstellt. Die entsprechenden Daten für Drahtgewebe sind: $n = 100 . (1 - m . dr)^2$, worin n die nutzbare Fläche, m die Anzahl der Maschen und dr die Drahtstärke bedeutet. Über das Verhältnis der nutzbaren zur gesamten Siebfläche geben nachstehende Daten einen Anhalt:

Durchm. d. Lochung in *mm*	Abstand der Löcher voneinander in *mm*	Nutzbare Siebfläche in % d. gesamten	Anzahl der Öffnungen auf 1 linear. Zoll (25,4 *mm*)	Drahtstärke in engl. Zoll	Maschenweite in *mm*	Nutzbare Siebfläche in % der gesamten
40	14	43,1	12	0,041—0,014	1,07—1,75	25,7—69,1
30	10	44,2	16	0,032—0,0095	0,77—1,35	23,6—72,1
20	8	40,1	20	0,025—0,009	0,64—1,04	25,2—67,2
10	4	40,1	80	0,00725—0,0054	0,132—0,18	17,5—32,3
5	3	30,7	100	0,0045	0,140	30,4
2,5	2	24,2				
1	1,5	12,6				

Bei der Zusammenstellung über Drahtstärken handelt es sich bei den Sieben von Sb. 12 bis Sb. 80 um Eisen- oder Stahldrahtgewebe, bei Sb. 100 um Kupfer- oder Messingdrahtgewebe; auch Siebe über Sb. 100 werden aus Messing- bzw. Kupferdrahtgewebe hergestellt; dabei verschieben sich jedoch Drahtstärke, Maschenweite und entsprechend die nutzbare Siebfläche. Man ersieht hieraus, daß Siebnummernangaben allein ungenügend sind, wenn nicht angegeben wird, woraus sie hergestellt sind, und vor allem, daß sie nicht zu vergleichbaren Werten führen, wenn die Drahtstärken nicht angegeben werden; eine Ungenauigkeit, die schon häufig zu unangenehmen Verwechslungen geführt hat.

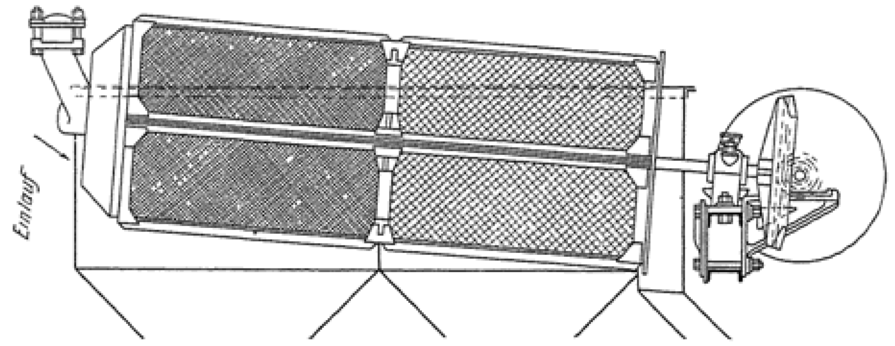


Abb. 257. Zylindrische Siebtrommel der FRIEDR. KRUPP GRUSONWERK A.-G., Magdeburg.

Eine zylindrische Siebtrommel, etwa der Ausführung, wie sie in der Skizze Abb. 257 dargestellt ist, hat einen Durchmesser von 1000 *mm* und eine Länge von 3500 *mm*. Eine solche Trommel leistet bei einer Lochung von etwa 5 *mm* rund 10 m^3 in der Stunde und verbraucht an Wasser etwa 30 *l*/Min. Der Wasserbedarf steigt mit zunehmender Feinheit der Siebe. Die Länge der Siebtrommeln richtet sich bei gleicher Durchsatzmenge nach den Lochweiten; je feiner die Löcher bzw. die Maschen sind, desto länger müssen die Trommeln sein. Bei konischen, horizontal gelagerten Trommeln muß man mit einer Konizität von 150 *mm* auf 1000 *mm* bzw. bei zylindrischen, schräg gelagerten Trommeln mit einer Neigung der Achse gegen die Horizontale von denselben Maßen rechnen.

Vibratorsiebe. Als Neuerung unter den Sieben sollen die in den letzten Jahren mit gutem Erfolg eingeführten Vibrationssiebe kurz erwähnt werden, wobei

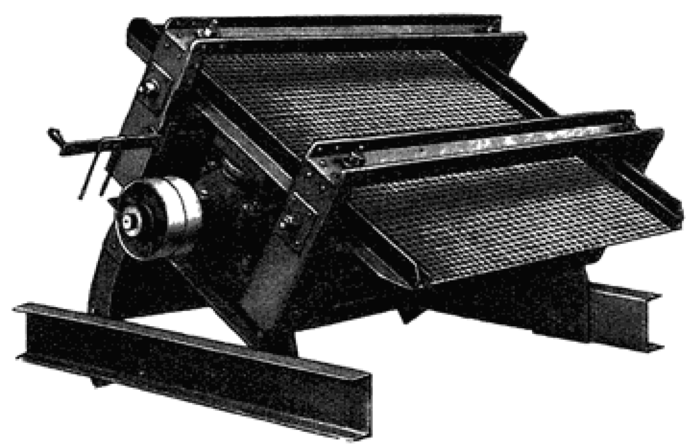


Abb. 258. Vibrationssieb, Bauart SELTNER, der FRIEDR. KRUPP GRUSONWERK A.-G., Magdeburg.

zu berücksichtigen ist, daß diese bisher nur trocken bzw. feucht, nicht jedoch naß arbeiten können. Ein Vibrationssieb, Bauart SELTNER, ist in der Abb. 258 dargestellt. Wie die nachstehend aufgeführten Ergebnisse zeigen, sind die Leistungen auf diesem Sieb bedeutend größer als auf Trommel- bzw. Schüttelsieben. Die starke Wirkung des Siebes wird dadurch erzeugt, daß das gespannte Sieb durch eine

schnelle Folge von Stößen (etwa 3000 in der Minute) in kurze, kräftige Schwingungen versetzt wird. Dabei wird das Gut auf dem Sieb dauernd in Bewegung gehalten, so daß sich die Maschen nicht zusetzen können.

Siebgut	Körnung *mm*	Maschenweite *mm*	Leistung *t*/Stunden
Bauxit mit 22% H_2O	0–50	8	40
" " 22% H_2O	0– 8	4	15
Brauneisenstein	0–60	8	50
Flußspat	0–50	4	60
"	0–50	2,75	45
"	0–50	0,8	6
Kalkmergel	0–20	3	20
"	0–20	1	7
"	0– 2	0,5	5
Quarz mit 11% H_2O	0–10	4,75	12
Kalkstein	0– 3	0,75	10
Quarz, trocken	0–10	8	40
Spateisenstein m. 7% H_2O	0–50	15	60
" " 7% H_2O	0–12	8	25

Die Außenmaße eines solchen Siebes sind: 1,6 *m* lang, 2,0 *m* breit, Höhe je nach der Einstellung bis 1,6 *m*; Gewicht etwa 1000 *kg*, Kraftbedarf etwa 1/4 *PS*. Die erforderliche Neigung des Siebes wird durch Versuche bestimmt; sie beträgt im Durchschnitt etwa 25–36°. Mit stärkerer Neigung steigt die Leistung, gleichzeitig aber auch die Menge des Unterkorns im gröberen Gut, während bei geringerer Neigung die Leistung stark abnimmt.

Spitzlutten. Spitzlutten, s. Abb. 259. (Stromapparate) rechts, sind Sortierapparate; sie erhalten den Durchfall der letzten Siebtrommel, also meist ein Gut unter 5/4 (3/4) *mm*; in ihnen wird — im Gegensatz zu den Siebtrommeln, die das Gut in Korngrößen unterteilen — das in der Trübe enthaltene Mineralgemenge nach der

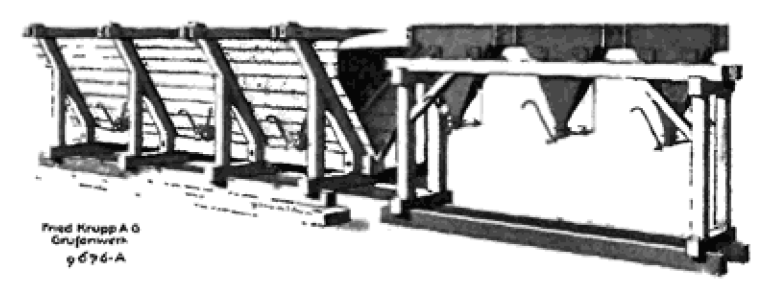


Abb. 259. Spitzlutten (rechts) und Spitzkasten (links) der FRIEDR. KRUPP GRUSONWERK A. G., Magdeburg.

Gleichfälligkeit im aufsteigenden Wasserstrom getrennt und die einzelnen Sorten durch Düsen ausgetragen. Die Spitzlutten werden in den verschiedensten Ausführungen gebaut. Nach einer dieser Ausführungen besteht eine Spitzlutte aus einem nach unten spitz zulaufenden Kasten, in den ein Rost quer zur Stromrichtung eingelegt ist. Der Anschluß für den aufsteigenden Wasserstrom und für den Trübeaustrag liegt unterhalb des Rostes. Meist werden mehrere Spitzlutten hintereinander zu einem Stromgerinne vereinigt, wobei die Spitzluttenbreite der folgenden Spitzen zur Verminderung der Wassergeschwindigkeit jedesmal größer gewählt wird. Anhaltswerte für diese Staffelung der Breite sind: 200, 300, 400, 600, 800, 1000 *mm*. Die Arbeitsweise und Einstellungsmöglichkeit der Spitzlutten ist verhältnismäßig roh, wie man es aus dem Nachstehenden leicht erkennen kann: Der der schmalsten Spitze zunächst zugeführte Trübestrom fließt über die eingelegten Roststäbe und sollte beim Darüberfließen eigentlich nur die Teilchen der größten Fallgeschwindigkeit durch die eingelegten Roststäbe hindurch niedersinken und dabei die Kraft des aufsteigenden Wasserstromes überwinden lassen. Derselbe Vorgang sollte sich bei den folgenden Spitzen, nur mit dem Unterschied einer

verminderten Geschwindigkeit des aufsteigenden Wasserstroms, wiederholen. Zunächst ist dies praktisch nur durchführbar, wenn das Gut in dem Trübestrom vorher schon mehr oder weniger in eine untere Zone von größerer und eine obere von geringerer Gleichfälligkeit geschieden war. Da diese Trennung innerhalb des Trübestromes in weiten Grenzen schwankt, außerdem die Stärke des aufsteigenden Wasserstroms einmal eingestellt wird und dann nur annähernd gleich bleibt, ergibt sich schon hieraus, daß die gewünschte Trennung je nach den Schwankungen in der Zusammensetzung der Trübe außerordentlich ungleichmäßig ist. Die Bedingungen für ein gleichmäßiges gutes Arbeiten der Spitzlutten sind: gleichmäßige Trübemenge, gleichbleibender Gehalt der Trübe an festen Bestandteilen und gleichbleibende Zusammensetzung der festen Bestandteile. Diese Bedingungen sind im praktischen Betrieb fast nie einzuhalten; die Menge der Trübe, der Gehalt der Trübe an festen Bestandteilen und die Zusammensetzung der festen Bestandteile wechseln, häufig sogar in erheblichen Grenzen; berücksichtigt man noch die ungleichmäßige Stromgeschwindigkeit, bezogen auf die Gesamtbreite des Trübestroms in den Lutten — selbst bei vollkommen horizontaler Lagerung —, außerdem, daß ein teilweises Zusetzen der Roststäbe sich nicht immer vermeiden läßt, dann wird die unvollkommene Arbeitsweise der Spitzlutten erklärlich. Ungefähre Angaben über die durchschnittliche Leistungsfähigkeit einzelner oder mehrerer zu einem Gerinne zusammengeschalteter Spitzlutten zu machen, ist sehr schwer, da praktisch die Einstellung der Spitzlutten nicht nur nach der Art und Menge des zu strömenden Guts erfolgt, sondern in den meisten Fällen auch mit Rücksicht auf die Menge des Umlaufwassers und die für die Austräge dahinter geschalteten Setzmaschinen und Herde. Meist werden die Spitzlutten zu groß gewählt. Als ganz rohen Anhalt kann man annehmen, daß für ein Korn von 1,5 (2) *mm*—0 *mm* ein Gerinne nicht mehr als 2—4 *t*/Stunden verarbeiten kann; erhöht man die Durchsatzmenge, dann geht es auf Kosten der Sortierung, während man bei geringerer Leistung eine bessere Sortierung erwarten kann. Die Verteilung des Gutes auf einem Gerinne von 3 Spitzen mit nachgeschaltetem Spitzkasten ist für eine Aufgabe von z. B. 2 *t*/Stunden etwa die folgende: die 1. Lutte trägt das Korn von unter etwa 1,5 *mm* aus, u. zw. 1000—1200 *kg*, die 2. Lutte von dem Korn unter etwa $^3/_4$ *mm* etwa 600 *kg*, die 3. Lutte von dem Korn unter etwa $^1/_4$ *mm* etwa 200 *kg*, während 100 *kg* Korn unter etwa $^1/_8$ *mm* dem Spitzkasten zum Niederschlagen zugeführt werden. Hat man ein ärmeres Erz, dann genügt für den Austrag der 1. Lutte eine Setzmaschine und für den der 2. und 3. Spitze je ein Herd[1].

S p i t z k a s t e n. Zum Abscheiden der feinen und feinsten festen Bestandteile aus der Trübe schaltet man hinter die Spitzlutten Spitzkasten (Abb. 259). In den Spitzkasten sollte das zugeführte Gut eigentlich in schneller und langsamer fallende Bestandteile getrennt werden, so daß auch hier kleine, spezifisch schwere und größere, spezifisch leichtere Körner zusammen ausgetragen werden sollten. Hat man jedoch die Spitzlutten in der richtigen Größe gewählt und richtig eingestellt, dann erhalten die Spitzkasten praktisch meist nur noch ein Gut, das sich nicht mehr oder zum mindesten doch nur in geringem, für den praktischen Betrieb ungenügendem Maß sortiert, sondern vielmehr in den Spitzkasten sich nur noch absetzt, d. h. verdichtet und so für die Herdarbeit vorbereitet wird. Praktisch ist daher von Bedeutung, daß die Spitzkasten außerordentlich unvollkommen sortieren in der Art, daß immer mehr oder weniger — meist jedoch verhältnismäßig viel — sehr feines gleichfälliges Korn mit weniger feinem gleichfälligen zusammen absinkt. Berücksichtigt man, daß der Trennungsvorgang im Spitzkasten nur dann einiger-

---

[1] Die hier gemachten Angaben nach Korngrößen dienen nur als rohe Anhaltswerte, um in der Begrenzung nach oben ungefähre Vergleichswerte mit dem Klassieren in Siebtrommeln bieten zu können. Die dabei angegebenen Korngrößen gelten für die spezifisch leichteren Bergeteilchen; die spezifisch schwereren Erzteilchen sind durchweg in der Korngröße wesentlich feiner.

maßen gleichmäßig verlaufen kann, wenn die Menge des Trübestroms gleich bleibt, also die gewünschte mittlere Geschwindigkeit des Trübestromes eingehalten wird, dies aber praktisch fast nie erreicht wird, dann wird die ungünstige und ungleichmäßige Arbeit im Spitzkasten klar. Je nach dem Wert der in der Trübe enthaltenen feinen Schlämme und je nachdem, ob das Aufgabegut mehr sandig oder tonig ist, muß man bei einer Höhe von 1,5—2,5 *m* des Spitzkastens mit 25—50 m^2 nutzbarer Spitzkastenoberfläche für einen minutlichen Zulauf von 1 m^3 Trübe rechnen. Man sieht hieraus, daß verhältnismäßig große Apparate aufgestellt werden müssen. In den seltensten Fällen können durch die gesamte Spitzkastenanlage 95% der in der Aufgabetrübe enthaltenen festen Bestandteile ausgetragen werden; selbst bei einem Austrag von 90% wird man die Arbeit des Spitzkastens immer noch als sehr gut bezeichnen müssen. In den Fällen, wo der Überlauf der letzten Spitzkasten wieder als Waschwasser Verwendung finden soll, begnügt man sich häufig schon mit einem Gehalt von weniger als 5 *g* fester Bestandteile in 1 *l* Trübe. Hierzu ist noch zu bemerken, daß man in vielen Fällen einen Teil der feinsten Schlämme in den Spitzkasten nicht niederschlägt, sondern absichtlich übertreibt, wobei also wesentlich weniger als 90% für die folgende Verarbeitung auf Herden gewonnen werden. In solchen Fällen muß jedoch die übergetriebene Trübe zur weiteren Reinigung von festen Bestandteilen in Klärteiche geführt werden, falls das Wasser als Waschwasser wieder benutzt werden soll. Unterstützen kann man die Reinigung des Überlaufwassers bzw. das Absinken der feinsten Schlämme in den letzten Spitzen oder in den Klärteichen durch sedimentationsbeschleunigende Mittel, wie Kalkwasser, Chlormagnesiumlauge und eine Reihe organischer Substanzen, die der Beschaffenheit der Trübe angepaßt sein müssen. Man kann hierdurch Überläufe von weniger als 0,5 *g* fester Bestandteile in 1 *l* Trübe, also praktisch fast reines Wasser erzielen.

Spitzkasten Nr.	Spitze Nr	Verdickung g/l	Trübe		t fest/Stunden
			l/Min.	m^3/Stunden	
1	1	190	15	0,90	0,171
	2	190	13	0,78	0,148
	3	60	12	0,72	0,043
	4	160	8	0,48	0,077
2	1	60	27	1,62	0,097
	2	40	27	1,62	0,065
	3	50	26	1,56	0,078
	4	60	22	1,32	0,079
	5	80	22	1,32	0,106
3	1	130	17	1,02	0,123
	2	60	20	1,20	0,072
	3	150	25	1,50	0,225
	4	120	12	0,72	0,086
	5	160	11	0,66	0,106
4	1	90	26	1,56	0,140
	2	80	29	1,74	0,139
	3	80	16	0,96	0,077
	4	60	15	0,90	0,054
	5	50	14	0,84	0,042
5	1	320	38	2,28	0,730
	2	280	19	1,14	0,319
	3	380	11	0,66	0,241
	4	410	5	0,30	0,123
6	1	160	44	2,64	0,422
	2	150	37	2,22	0,333
	3	60	14	0,84	0,050
	4	60	22	1,32	0,079
7	1	160	31	1,86	0,298
	2	100	31	1,86	0,186
	3	160	46	2,76	0,442
	4	130	20	1,20	0,156

In der vorhergehenden Tabelle sind die Durchschnittswerte einer seit Jahren im Betrieb befindlichen Spitzkastenanlage einer Wäsche zusammengestellt. Die in der Trübe befindlichen festen Bestandteile gehen alle durch ein Sieb mit 80 Maschen hindurch. Zu der Tabelle ist zu bemerken: Der Spitzkasten 2 erhält den Überlauf des Spitzkastens 1, der Spitzkasten 4 den von 3; die Austräge von 6 und 7 zusammen werden in 5 nachverdickt, der Überlauf von 5 geht in den Kreislauf zurück.

Abmessungen der Spitzkasten (lichte Maße in *mm*)

Spitzkasten Nr.	Anzahl der Spitzen	Obere Länge	Breite	Höhe
		des Spitzkastens		
1	4	7650	1550	1750
2	5	7000	1550	1750
3	5	8600	2500	2450
4	5	7000	1550	1750
5	4	7300	2400	2000
6	4	6850	2000	1700
7	4	6850	2000	1700

Klassierer und Eindicker. In den letzten Jahren sind Klassierer und Eindicker in Erzaufbereitungsanlagen mit gutem Erfolg eingeführt worden. In den Klassierern werden die feinkörnigen Bestandteile von den gröberen, teilweise noch sandigen Schlämmen getrennt. Zwei bekannte Bauarten der DORR G. M. B. H., Berlin, sind in den Abb. 260, 261 dargestellt. Der Klassierer (Abb. 260) besteht aus einem

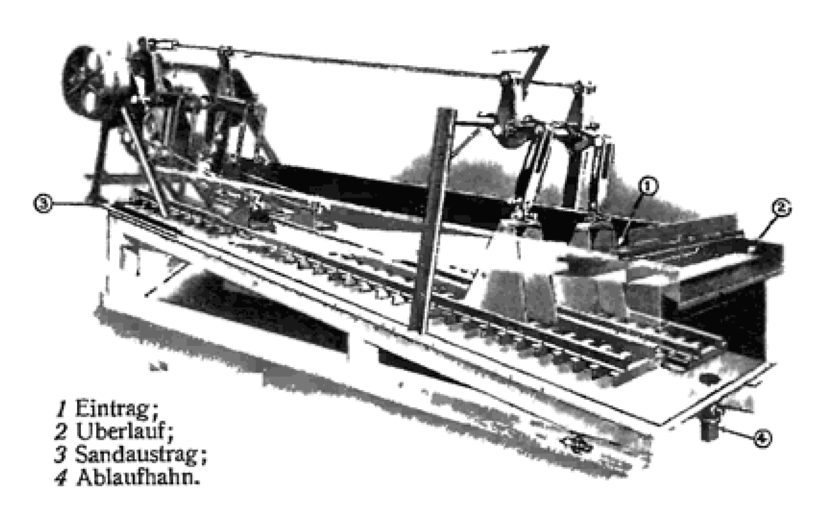


Abb. 260. Klassierer der DORR G. M. B. H., Berlin.

Behälter in Form eines geneigten, am oberen Ende offenen Troges. Der Eintrag erfolgt bei *1* der Abbildung; die feinen, sich schwer absetzenden festen Bestandteile gelangen an dem geschlossenen Ende bei *2* zum Überlauf, während die gröberen Bestandteile zu Boden sinken und von dort durch einen mechanisch bewegten Rechen nach dem oberen Ende gebracht und hier, nachdem sie bereits vorher die Flüssigkeit verlassen haben, bei *3* aus dem Klassierer ausgetragen werden. Regelbar ist dieser Apparat durch die Veränderung des Mischungsverhältnisses von flüssig zu fest im Überlauf (Wasserzugabe), Neigung des Troges und Änderung der Rechengeschwindigkeit. Die Leistung solcher Klassierer ist in der Hauptsache abhängig von dem Trennungsgrad, d. h. von der maximal im Überlauf und minimal im Rechenprodukt zulässigen Korngröße, ferner von dem Mischungs-

verhältnis, d. h. von dem Verhältnis der flüssigen zu den festen Teilen im Eintrag und von der Siebanalyse. Einige Betriebsdaten sind folgende:

	I	II
Mischungsverhältnis im Überlauf	3,5 : 1	7,5 : 1
Trennungsgrad, Maschen auf 1 laufenden Zoll . . .	65	150
Leistung, Rechenprodukt in *t*/Stunden	24	16,7
Leistung, Überlauf in *t*/Stunden	7,1	3,3

Der Klassierer (Abb. 261) eignet sich besonders für solche Trennungen, wo möglichst schlammfreier Sand gefordert wird, ferner dann, wenn der Überlauf — das Schlammprodukt — feiner als 120 Maschen sein soll, außerdem in den Fällen, wo im Überlauf wesentlich mehr Gut ausgetragen werden muß als durch den

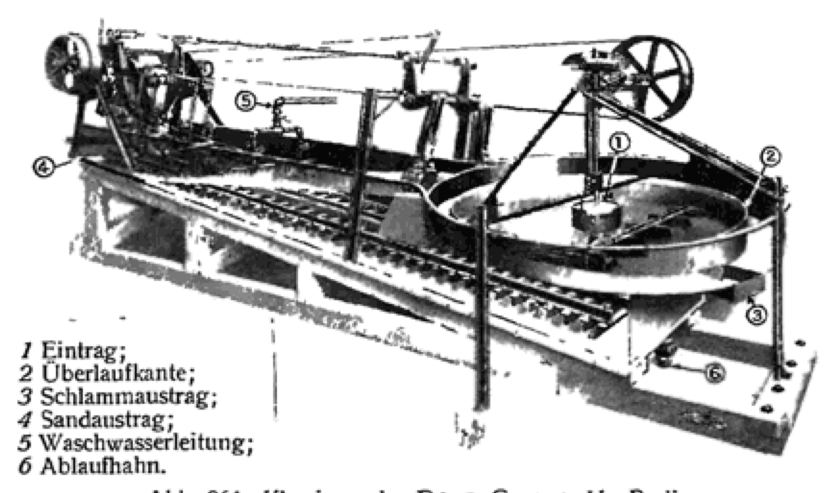


Abb. 261. Klassierer der DORR G. M. B. H., Berlin.

Rechen. Das Gut wird in der Mitte der Schüssel bei *1* aufgegeben; die feinen Schlämme fließen über den Rand *2* der Schüssel hinweg; werden von einer Ablaufrinne aufgefangen und bei *3* abgeleitet. Der sich am Boden der Schüssel absetzende Sand wird durch eine Krählvorrichtung der Austragsöffnung in der Mitte des Schüsselbodens zugeführt und von hier aus in den Kasten des Klassierers eingetragen. Dieser von der Schüssel kommende Sand wird in dem Klassierer gewaschen, durch den Rechen nach dem oberen Ende gebracht und beim Austritt aus der Trübe nochmals bei *5* gebraust, so daß der Sand frei von Schlamm den Klassierer bei *4* verläßt. Der im Klassierer ausgeschiedene Schlamm geht wieder ur Schüssel zurück. Einige betriebsmäßige Zahlen für einen feinste Schlämme erarbeitenden Klassierer mit Schüssel sind die folgenden:

	Feste Bestandteile		Siebanalyse des Überlaufs					
Beispiel	Eintrag *t*	Überlauf *t*	+ 200	+ 250	+ 300	+ 350	— 350	Maschen je lfd. Zoll
I	260	42	0,30	0,20	0,40	0,50	98,60	%
II	275	63	0,21	0,37	1,40	0,80	97,22	%

Die in demselben Zeitraum ausgebrachten Sande enthielten 2,23% —350 Maschen je laufenden Zoll.

Die Eindicker dienen zum Abscheiden feiner, fester Bestandteile aus Flüssigkeiten. Sie bestehen (Abb. 262) aus einem Behälter von einem oder mehreren Abteilen, in welchem langsam sich drehende Krählarme den aus den festen Bestandteilen auf dem Boden gebildeten Schlamm zur Austragsöffnung schaffen. Der Eintrag erfolgt bei *1* beständig in der Mitte des Apparates, unterhalb der Oberfläche; die geklärte Flüssigkeit fließt beständig über den Rand des Eindickers über. Eindicker bis etwa 25 *m* Durchmesser erhalten ein von einer Welle mit Armen betätigtes

Krählwerk (Abb. 262), während bei größeren Eindickern (25—70 *m* Durchmesser) das Krählwerk von einem elektrisch angetriebenen Wagen, der am Rande des Eindickers auf Schienen läuft, gezogen wird (Abb. 263). Um zu vermeiden, daß die

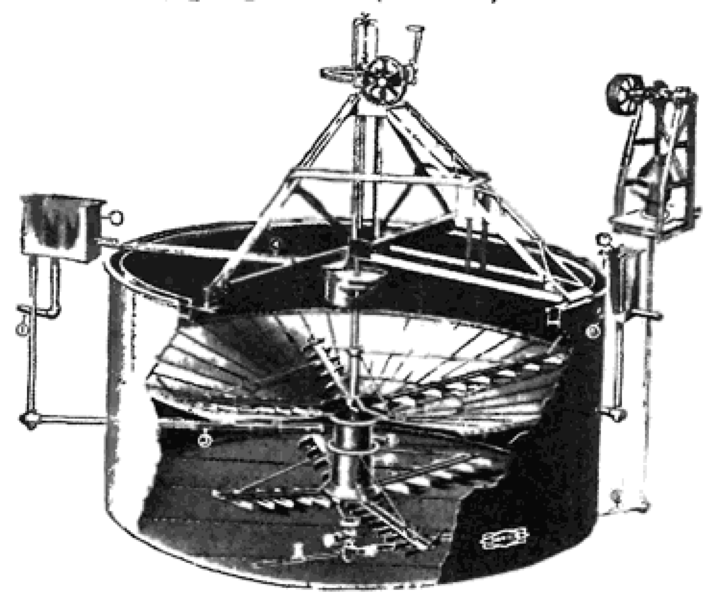


Abb. 262. Eindicker der DORR G. M. B. H., Berlin.
1 Gemeinsamer Eintrag; *2* Eintrags-Verteilungskasten; *3* Eintrag zur unteren Kammer; *4* Eintrag zur oberen Kammer; *5* Gemeinsamer Schlammaustrag durch DORRCO-Saugpumpe; *6* Überlauf aus der oberen Kammer; *7* Überlauf aus der unteren Kammer; *8*, *9* Schlammdurchlaß zur unteren Kammer.

Krählwerke durch einen unvorhergesehenen Widerstand überlastet werden, werden die Eindicker vielfach mit Meldeapparaten versehen, die dies anzeigen, worauf die Krählarme durch eine Hebevorrichtung angehoben werden können. Der Kraftbedarf

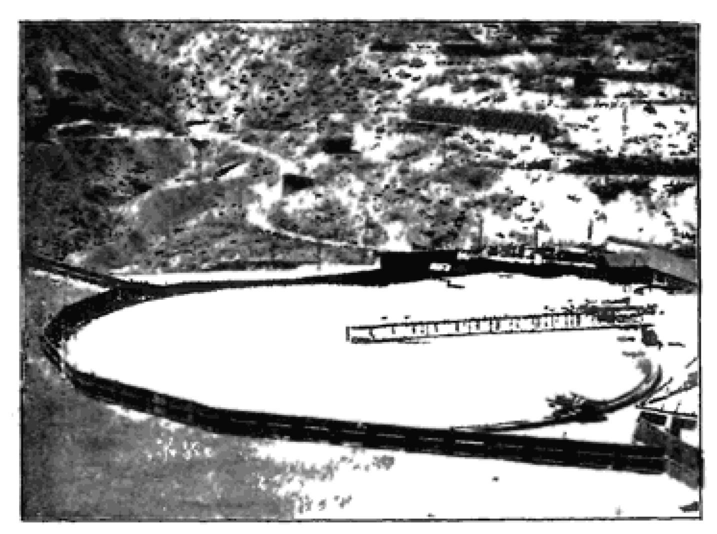


Abb. 263. Eindicker mit außen liegendem Antrieb des Krahlwerks der DORR G. M. B. H., Berlin.

der Eindicker ist sehr niedrig; Eindicker bis zu 20 *m* Durchmesser benötigen meist unter 2 *PS*, größere entsprechend mehr. Die Anwendungsgebiete der Eindicker in der Erzaufbereitung sind in der Hauptsache: Eindicken der feinsten Schlämme an Stelle

von Spitzkasten, Eindicken der Aufgabe für die Schwimmaufbereitung, Eindicken der Konzentrate der Schwimmaufbereitung, Eindicken vor dem Filtern, Eindicken der feinen Berge zur gleichzeitigen Wiedergewinnung des Überlaufwassers der Eindicker als Waschwasser. Die Vorteile der Eindicker sind im wesentlichen: Ersparnis an Zeit, Arbeit und Löhnen, stets gleichbleibende Produkte, einfache Wartung und Ausschaltung besonderer Vorratsbehälter. Die Größe der Eindicker bzw. ihre Leistungsfähigkeit wird durch die Absetzgeschwindigkeit des zu behandelnden Gutes, den Gehalt der Aufgabe an festen Bestandteilen und die gestellten Forderungen über den Gehalt an festen Bestandteilen im Überlauf und im Austrag bedingt. Durch sedimentationsbeschleunigende Mittel (Ausflocken) kann die Leistung der Eindicker in vielen Fällen erheblich gesteigert werden.

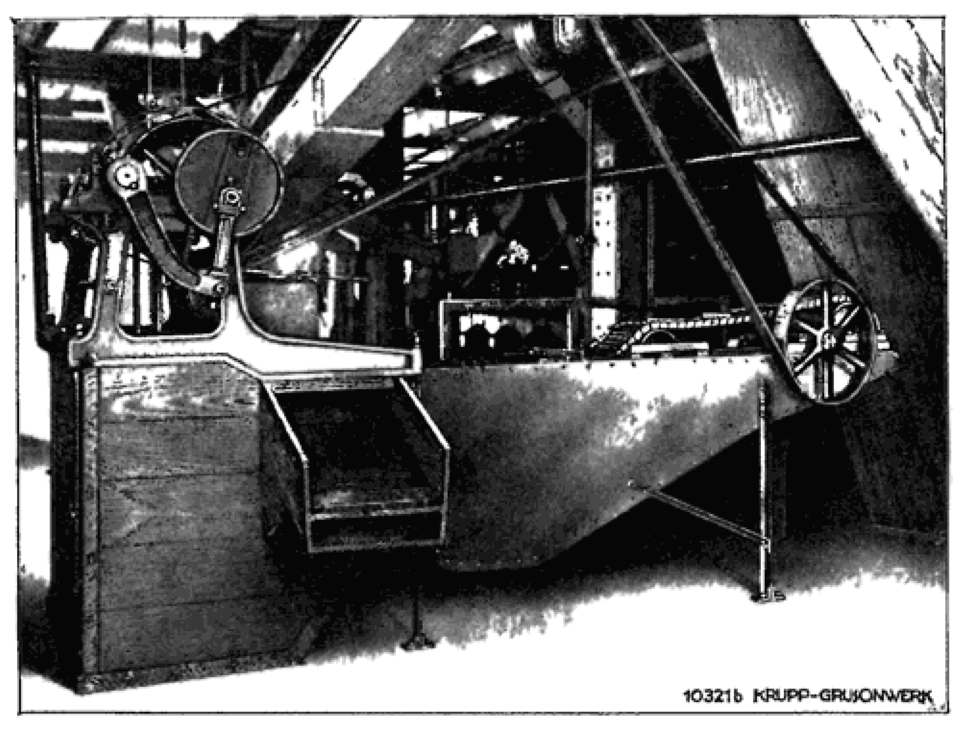


Abb. 264. Vor-Setzmaschine mit Sieb 1000×700 *mm* der FRIEDR. KRUPP GRUSONWERK A.-G., Magdeburg.

Setzmaschinen. Die Setzmaschinen dienen in der Hauptsache zum Anreichern des klassierten Korns über 1,25 *mm*, zum Teil jedoch auch zum Anreichern des sortierten Korns zwischen 1,25 und 0,5 *mm*. Sie erhalten meist mehrere Siebabteile, bei einfachen Erzen 2—3, bei zusammengesetzten Erzen 4—5. Unterschieden werden Vor-Setzmaschinen (Abb. 264), Grobkorn-Setzmaschinen (Abb. 265, 266) und Feinkorn-Setzmaschinen (Abb. 267).

Die Vor-Setzmaschine dient dazu, die Klaubearbeit für die Korngrößen von 20—50 *mm* ganz oder teilweise zu ersetzen; sie liefert nur 2 Produkte: Konzentrate und Mittelprodukte oder Berge und Mittelprodukte. Diese Maschinen haben nur ein Sieb und leisten bei einem Kraftverbrauch von etwa 3 *PS* — Antrieb durch Kniehebel — bei einer Setzfläche von 1000×700 *mm* 3—5 *t*/Stunden bei einem Wasserverbrauch von 400—500 *l*/Min. Um den Wasserverbrauch dieser Maschinen so niedrig zu halten, werden die Konzentrate in einem mit der Maschine wasserdicht verbundenen Kasten ausgetragen, aus dem sie durch ein Becherwerk oder Förderband herausgehoben und nachgeklaubt werden. Die Abgänge dieser

Maschinen — Mittelprodukte — werden über ein Entwässerungssieb ausgetragen und gelangen mit oder ohne Nachklaubung zur Weiterverarbeitung.

Die Grobkorn-Setzmaschinen mit Austrag eignen sich für Korn bis herab zu 3 *mm*; die Kolben werden bei den gröberen Kornklassen (25 bis etwa 6 *mm*)

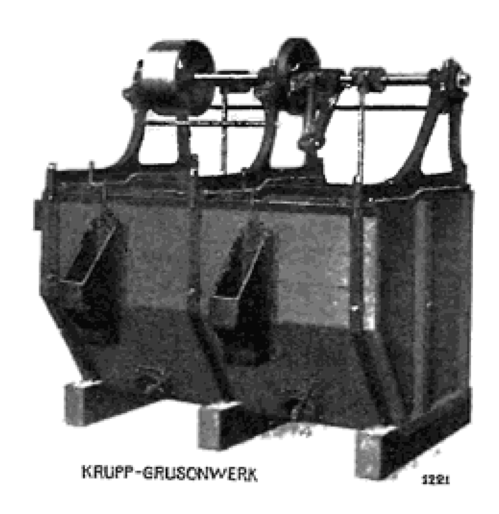


Abb. 265. 2siebige Grobkorn-Setzmaschine mit Kniehebeln und Schieberaustrag, Setzkasten aus Holz der FRIEDR. KRUPP GRUSONWERK A.-G., Magdeburg.

durch Kniehebel, bei den feineren Kornklassen (von etwa 6—3 *mm*) durch Hubscheiben bewegt. Das Setzgut wird dicht über dem Sieb abgezogen und durch eine mit Schieber verschließbare Öffnung (Schieberaustrag, s. Abb. 265) oder durch ein durch das Sieb hindurchgehendes Rohr (Rohraustrag, Abb. 266) ausgetragen.

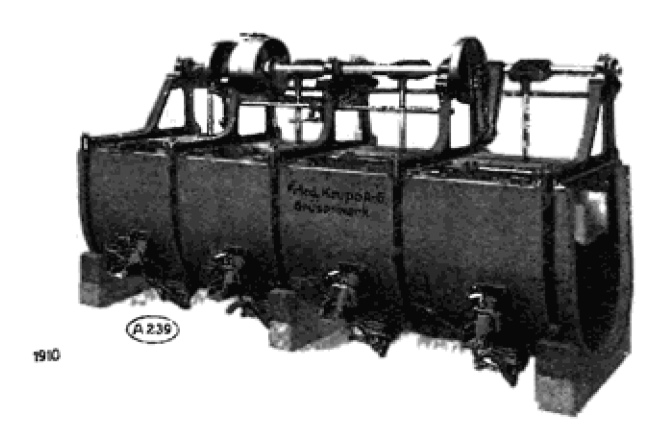


Abb. 266. 4siebige Grobkorn-Setzmaschine mit Kniehebeln und Rohraustrag, Setzkasten aus Holz der FRIEDR. KRUPP GRUSONWERK A.-G., Magdeburg.

Die Feinkorn-Setzmaschinen (Bett-Setzmaschinen) verarbeiten Korn von etwa 3—0,5 *mm*. Die Kolben werden ausschließlich durch Hubscheiben bewegt. Das Setzgut wird im Gegensatz zu den Grobkorn-Setzmaschinen durch ein auf dem Sieb liegendes Bett von schwereren, gröberen Graupen und durch das Sieb hindurchgesetzt. Die einzelnen neben- bzw. hintereinander angeordneten Setzkasten

der Setzmaschinen sind durch je eine bis zu einer gewissen Tiefe reichende Längswand *W* in einen Kolbenkasten *A* und den eigentlichen Setzkasten *B* unterteilt (Abb. 268). In dem Kasten *B* ist ein Sieb *S* eingebaut, während in dem Kasten *A* der Kolben *K* mittels der Kolbenstange *St* durch den Kniehebel bzw. die Hubscheibe *H* auf- und abwärts bewegt wird. Beide Kasten sind mit Wasser gefüllt, so daß beim Kolbenniedergang das Wasser in dem Kasten *B* durch das Sieb *S* gedrückt wird und beim Kolbenaufwärtsgang durch das Sieb zurückströmt, wobei mit jeder Umdrehung der Hubscheibe ein Aufsteigen und Zurückströmen des Wassers im Siebkasten verbunden ist. Da die Kolben nicht dicht an den Kastenwandungen anliegen, strömt beim Abwärtsgang ein Teil des Wassers zwischen dem Kolben und den Wandungen zurück, so daß die Wasserbewegung in Wirklichkeit der Kolbenbewegung nicht gleich ist. Der Setzvorgang geht nun so vor sich, daß durch den Kolbenabwärtsgang das Wasser im Setzkasten aufsteigt. Ist die Kolbengeschwindigkeit und Hubhöhe und damit die Wassergeschwindigkeit richtig gewählt, dann wird das gesamte Bett angehoben und gelockert. Dabei werden zum

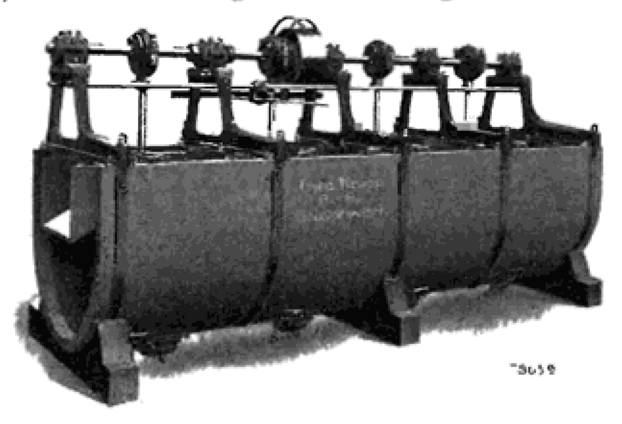


Abb. 267. 4siebige Bett-Setzmaschine für Feinkorn, mit Hubscheiben, Setzkasten aus Holz, der FRIEDR. KRUPP GRUSONWERK A.-G., Magdeburg.

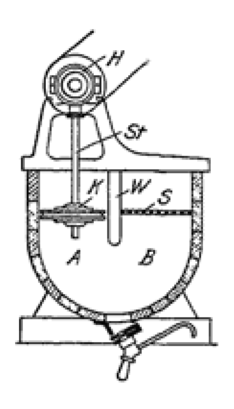


Abb. 268. Schnitt durch eine Bett-Setzmaschine.

Teil die spezifisch leichteren Bergekörnchen mehr in die Höhe gebracht als die spezifisch schwereren Erzteilchen. Für den eigentlichen Setzvorgang ist dieses zum Teil verschieden starke Hochbringen jedoch von untergeordneter Bedeutung gegenüber dem verschieden schnellen Niederfallen der leichteren Berge und schweren Erzkörnchen bzw. den verschieden großen Fallwegen der leichteren Berge und schwereren Erzteilchen in der Zeit des Kolbenaufwärtsganges. In der Hauptsache dadurch, daß beim Kolbenaufwärtsgang die Erzteilchen den Bergeteilchen voreilen, findet der eigentliche Setzvorgang, d. h. die Trennung in spezifisch schwerere und spezifisch leichtere Körner statt. Durch eine häufige Kolbenbewegung wird so eine Schichtung der Mineralkörnchen in — im einfachsten Fall drei — ineinander übergehende Schichten erreicht; u. zw. unmittelbar auf dem Sieb eine Schicht der speziell schwersten Körner (das reine Erz), darüber eine Schicht verwachsener Teilchen und oben eine Schicht aus den leichtesten Körnern, den Bergen. Auf dem ersten Sieb wird nur die unterste Schicht der reinen Erzkörner ausgetragen, während die darüberliegenden Schichten aus einer Mischung von Zwischenprodukten und Bergen auf das nächste Sieb übergetragen werden, wo sich derselbe Vorgang wiederholt. Je nach dem Grade der gewünschten Reinheit (Anreicherung) des ersten Produkts darf man die Übergangsschicht zu den verwachsenen Teilchen, in denen sich noch eine Anzahl reiner, schwerster Teilchen befindet, nicht mit herausnehmen, so daß zu dem zweiten Sieb außer den verwachsenen Teilchen und den Bergen auch noch reine Erzkörner

gelangen. Läßt man diese reinen Erzkörner auf dem zweiten Sieb durch schwächer eingestellten Austrag sich ansammeln — nicht bei weichen, viel Abrieb gebenden Erzen —, dann kann man auch diese annähernd rein, etwas verunreinigt durch verwachsene Teilchen gewinnen und führt dem dritten Sieb nur die verwachsenen Teilchen und die Berge zu[1]. Auf dem dritten Sieb werden dann die verwachsenen Teilchen abgezogen, während die Berge über dem Sieb ausgetragen werden. Die rechnerische Erfassung (Richards, Treptow, Finkey) der Vorgänge in der Setzmaschine ist vielfach versucht worden; ohne Einschränkung sind diese rechnerischen Erfassungen — abgesehen von der häufig nicht ganz zu vermeidenden Saugwirkung beim Aufwärtsgang des Kolbens — nicht übertragbar, vor allem, weil damit gerechnet werden muß, daß bei dem Gemisch von spezifisch schwereren und leichteren Körnern — trotz der Möglichkeit, die entsprechende Geschwindigkeit des Kolbenhubs bzw. der Wasserbewegung einstellen zu können — die Bewegungen der einzelnen Körnchen nicht unbehindert, sondern unter mehr oder weniger starker gegenseitiger Behinderung beim Aufsteigen und Niederfallen vor sich gehen. Theoretisch müßte die größte Geschwindigkeit des Wasserstroms größer sein als die Endfallgeschwindigkeit des größten und schwersten Mineralkorns. Bemerkt sei auch, daß die Auffassung, wonach beim Setzen nur nach der Gleichfälligkeit sortiert werde, bei passender Klassierung und genügend großen spezifischen Gewichtsunterschieden wohl zutrifft, aber nicht unbedingt allein maßgebend ist; denn zu berücksichtigen sind: *spez. Gew.*, Fallgeschwindigkeit, Hubhöhe und Hubzahl bzw. Geschwindigkeit des Wasserstroms. Einige allgemeine praktische Angaben sind folgende: der Kniehebelantrieb — verhältnismäßig großer Hub (etwa 80—40 *mm*) und geringe Hubzahl (n = etwa 70 bis 120) — eignet sich besonders außer für Vor-Setzmaschinen für Grobkorn-Setzmaschinen; der Hubscheibenantrieb, kleinerer Hub[2] (40—10[5] *mm*) und größere Umdrehungszahl (n = etwa 120—350) für Feinkorn-Setzmaschinen. Anzahl der Kolbenhübe, Hubhöhe und Lochweite der Siebe müssen mit Rücksicht auf die Korngröße des Setzguts gewählt werden. Bei den Grobkorn-Setzmaschinen ist die Lochung der Siebe feiner als das Setzkorn, bei den Bett-Setzmaschinen größer. Einige Versuchsergebnisse sind in der umstehenden Tabelle zusammengestellt.

In welchen Grenzen die Setzmaschinenarbeit regelbar ist, zeigen nachstehende Ausführungen, wobei die Begrenzungen in der Einstellung nach oben und unten angegeben sind; u. zw. werden nur solche Begrenzungen angegeben, die im praktischen Betrieb jederzeit erkennbar sind.

Austrag-Setzmaschinen für Korn bis 3 *mm*. Die Austrag-Setzmaschinen sind die einfachsten und die am leichtesten einzustellenden Maschinen in der Erzaufbereitung. Sie sind regelbar durch die Hubhöhe und die Hubzahl. Begrenzung in der Einstellung der Hubhöhe nach oben: Das auf dem Sieb liegende Setzgut muß angehoben und gelockert, darf aber nicht durcheinandergeworfen werden; ein Schaukeln des Bettes bzw. eine ausgesprochene Wellenbildung auf dem Bett deutet meist auf zu große Hubhöhe. Begrenzung nach unten: Genügende Lockerung und genügender Transport müssen noch vorhanden sein. Begrenzung der Hubzahl: Nach oben abhängig von der Korngröße und dem *spez. Gew.* Die ausreichende Zeit zum Niederfallen der einzelnen Körnchen muß gewährleistet bleiben, sonst schiebt sich das Setzgut ungesetzt weiter; d. h. bei zu großer Hubzahl findet kein Setzen mehr statt. Begrenzung nach unten: Hierfür ist nur die geforderte Leistung maßgebend; denn mit abnehmender Hubzahl sinkt die Leistung. Scheidewand: Die Scheidewandhöhe zwischen den einzelnen Sieben richtet sich nach der Korngröße des Setzgutes. Die Scheidewandhöhe beträgt bei Korn über 3 *mm* (Rohraustrag) etwa 60 *mm* und steigt bis auf etwa 120 *mm* bei Korn von 15—20 *mm*. Für Korn von 20—50 *mm* (Schieberaustrag) nimmt man etwa 180—200 *mm* Scheidewandhöhe. Siebart des Setzgutträgers: Für Lochgrößen unter 6—12 *mm* werden meist Drahtgewebe, über 6—12 *mm* meist ⌀ gelochte Bleche benutzt. Sieblochung des Setzgutträgers: Für Korn von 50—25 *mm* wählt man Lochweiten von etwa 15—20 *mm*, für Korn von 35—25 *mm* solche von etwa 10 *mm*. Für Korn unter 25 *mm* nimmt man Loch- bzw. Maschenweiten von etwa $^1/_3$ des Korndurchmessers. Allgemein kann man sagen, daß die Lochweiten so gewählt werden müssen, daß einerseits die Siebe sich nicht zu leicht verstopfen, andererseits nicht zu viel Siebdurchfall entsteht.

---

[1] Als ein unbedingt zu vermeidender Fehler ist es jedoch anzusehen, wenn — wie es teilweise noch geschieht — diese reinen Produkte des zweiten Siebs, die genügend weit aufgeschlossen sind, mit den verwachsenen Produkten des dritten Siebs zusammen weiter verarbeitet, d. h. zunächst zusammen zerkleinert werden.

[2] Hubhöhen von nur 5 und unter 5 *mm* benutzt man nach Möglichkeit wegen der damit verbundenen geringen Transportmöglichkeit nicht; es ist vorteilhafter, größere Hubhöhen zu nehmen und das Bett entsprechend zu ändern.

Erz		Gangart und Nebengestein	Korngröße in *mm*	Hubscheibe bzw. Kniehebel	Siebzahl und Größe in *mm*	Austrag Rohr Bett Schieber	Hubzahl in *n*/Min.	Hubhöhe in *mm*	Leistung *t*/Stunden	Abgezogene Produkte	Wasserverbrauch in *l*/Min.	Bettmaterial und Größe in *mm*	Sieblochung des Bettsiebes in *mm*
Schlesisches Blei-Zink-Schwefelkies-Erz	Grubenklein	Dolomit	15–12[1]	Hubsch.	3, 800 × 400	Rohr	120–130	35–45	1,85–1,95	Bleierz, reiches Zwischenprodukt, armes Zwischenprodukt, Berge	140–180	–	5
	"	"	12–9[1]	"	3, 800 × 400	"	130–140	30–40	1,85–1,90		130–160	–	4
	"	"	9–7[1]	"	3, 800 × 400	"	140–150	25–35	1,40–1,45		130–160	–	3
	"	"	7–5[1]	"	3, 800 × 400	"	150–165	20–30	1,20–1,25		130–160	–	2,5
	"	"	5–2,75[1]	"	3, 800 × 400	"	165–185	15–25	1,10–1,15		120–150	–	1,5
	"	"	2,75–1,80[2]	"	5, 800 × 400	Bett	185–210	15–20	0,95–1,00	Bleierz, reiches Zwischenprodukt, Blende, armes Zwischenprodukt, Berge	140–180	8–10[4]	4
	"	"	1,80–1,00[2]	"	5, 800 × 400	"	210–240	10–20	0,80–0,85		140–180	6–8[4]	2,75
	"	"	-1-rd. 1/2[3]	"	5, 800 × 400	"	240–280	10–15	0,75–0,80		130–170	4–6[4]	1,5
	Arm Zw.-Prod.	"	5–2,75[2]	"	4, 800 × 400	Rohr	165–185	15–25	1,20–1,25	Reiches Zwischenprodukt, Blende, armes Zwischenprodukt, Berge	130–160	–	1,5
	" " "	"	2,75–1,80[2]	"	4, 800 × 400	Bett	185–210	15–20	1,00–1,10		120–150	8–10[4]	4
	" " "	"	1,80–1,00[2]	"	4, 800 × 400	"	210–240	10–20	0,85–0,90		120–150	6–8[4]	2,75
	" " "	"	-1-rd. 1/2[3]	"	4, 800 × 400	"	240–280	10–15	0,80–0,85		110–140	4–6[4]	1,5
	Reich. Mittelprod.	"	2,75–1,80[2]	"	5, 800 × 400	"	185–210	15–20	0,70–0,75	Bleierz, Bleikies-Zwischenprodukt, Schwefelkies, Kies-Blende, Zwischenprodukt, Blende, arm. Zwischenprod	120–150	7–9[4]	4
	" "	"	1,80–1,00[2]	"	5, 800 × 400	"	210–240	10–20	0,60–0,65		120–150	5–7[4]	2,75
	" "	"	-1-rd. 1/2[3]	"	5, 800 × 400	"	240–280	10–15	0,50–0,55		110–140	3–5[4]	1,5
Südafrikanisches Zinnerz	Seifenmaterial	Greisen	10–6	Hubsch.	3, 800 × 400	Rohr	140–150	25–35	1,5–1,7	Zinnerz, Zwischenprodukt, Berge	130–160	–	3
			6–3	"	3, 800 × 400	"	160–175	20–25	1,2–1,4		120–150	–	1,5
			3–1 1/2	"	3, 800 × 400	Bett	185–210	15–20	1,0–1,2		110–140	7–9[5]	4
			1 1/2–3/4	"	3, 800 × 400	"	240–280	10–15	0,9–1,1		110–140	3–5[5]	2
Norwegischer Schwefelkies	Grubenklein	Schiefer mit wenig Magnetit	15–10	Hubsch.	2, 800 × 400	Rohr	120–135	35–45	1,3–1,5	Konzentrat, reiches Zwischenprodukt, arm. Zwischenprod.	110–130	–	5
			10–6	"	2, 800 × 400	"	140–150	25–35	1,2–1,4		100–120	–	3
			6–4	"	3, 800 × 400	"	160–170	20–30	1,1–1,3	Konzentrat, reiches Zwischenprodukt, armes Zwischenprodukt, Berge	120–150	–	2
			4–2	"	3, 800 × 400	"	175–195	15–25	1,0–1,2		120–150	10–14[4]	5
			2–1	"	3, 800 × 400	"	210–240	10–20	0,8–1,0		110–140	6–10[4]	2,75
Siegerländer Spateisenstein	Grubenklein	Quarz, Kalkspat und Schiefer	25–18	Knieheb.	3, 800 × 550	Schieb.	100–110	45–55	2,8–3,0	Konzentrat, Zwischenprodukt, Berge	300–400	–	8
			18–13	"	3, 800 × 550	"	110–120	35–45	2,8–3,2		250–350	–	6
			13–9	Hubsch.	3, 800 × 400	Rohr	130–140	30–40	2,0–2,2		140–180	–	4
			9–5	"	3, 800 × 400	"	145–160	25–35	1,8–2,0		130–160	–	2,5
			5–2	"	3, 800 × 400	Bett	165–185	15–25	1,0–1,2		120–150	12–15[4]	6,5
			2–0	"	3, 800 × 400	"	230–260	10–20	0,9–1,1		110–140	6–10[4]	2,75

[1] ∅-Lochung. — [2] ≠-Lochung. — [3] I. Gleichfälligkeit. — [4] Bettmaterial aus eigenem Gut. — [5] Bettmaterial aus eisernen Graupen.

Ein Vorteil der Siebbleche gegenüber den Drahtgeweben liegt darin, daß die Siebbleche dadurch, daß sie auf den Rosten leichter gebunden werden können, meist weniger durch die Wasserbewegung selbst mit bewegt werden, daß sie weniger „atmen" als die Drahtgewebe. Das gute Binden der Drahtgewebe auf den Rosten ist wesentlich schwerer, und häufig läßt sich ein leichtes, die Setzarbeit störendes Mitgehen des Geflechts mit der Wasserbewegung nicht ganz vermeiden.

Bettsetzmaschinen für Korn unter 3 *mm* Hubhöhe. Begrenzung nach oben: Das Bett darf nicht durcheinandergeworfen werden. Begrenzung nach unten: Begrenzt durch die durchzusetzende Menge; sinkt bei Verminderung der Hubhöhe die Leistung unter die zulässige Menge, dann kann diesem durch Erniedrigung und Lockerung des Bettes (Korngröße) entgegengearbeitet werden. Hubzahl. Begrenzung nach oben: Das Bett darf – geeignete Betthöhe und Bettgutgröße vorausgesetzt – nicht durch zu große Hubzahl durcheinandergeworfen werden. Begrenzung nach unten: Der Transport muß noch genügend sein. Betthöhe: Angenommen wird eine Scheidewandhöhe zwischen 2 Sieben von 100 *mm* als mittlere Höhe; dann beträgt die Begrenzung der Betthöhe nach oben für Korn von 0,5–3 *mm* etwa 80 *mm*, so daß 20 *mm* für reines durchzusetzendes Gut zwischen Betthöhe-Oberkante und Scheidewand-Oberkante verbleiben. Nach unten ist die Begrenzung der Betthöhe bei Korn von etwa 1– 3 *mm* durch 60 *mm*, bei Korn von unter 1 *mm* durch 50 *mm* gegeben. Maßgebend für die Betthöhenbegrenzung nach unten ist dabei, daß bei geeigneter Hubhöhe und -zahl die Setzgutschicht über dem Bett genügend locker gehalten wird. Bei der Begrenzung nach oben kommt letzteres nicht so in Frage, da bei erhöhter Bett- und niedrigerer Setzgutschicht das Lockerhalten der Setzgutschicht leichter ist. Korngröße des Bettgutes: im Mittel etwa 3facher, seltener 4facher Durchmesser vom Durchmesser des größten zu setzenden Kornes. Sollte bei niedrigster Betthöhe und höchstem Hub noch nicht genügend Material durchgesetzt werden, dann wird das Bettgut durch gröberes Korn ersetzt und zunächst auf die höchst zulässige Betthöhe nach oben gebracht. Die Korngröße des Bettgutes bis zur doppelten der normalen ist möglich. Wenn bei höchster Betthöhe und bei geringstem zulässigen Hub noch zuviel durchgesetzt wird, dann kann die Korngröße des Bettmaterials unter die normale – der 3–4fachen vom Setzgut – so weit erniedrigt werden, daß das Bettgut von dem Sieb gerade noch getragen wird. Z. B. Korngröße des Setzgutes –1,5 *mm*, Siebgewebe 2 *mm*, Bettgut +3 *mm*, wenn es vom eignen Gut genommen wird, bei eisernen Graupen gegebenenfalls noch +2,5 *mm* möglich. Art des Bettgutes, wenn möglich, trotz der häufig nicht zu vermeidenden Abriebverluste vom eignen Gut, u. zw. von der Gattung, welche durchgesetzt werden soll, z. B. für durchzusetzenden Bleiglanz ein Bleiglanzbett, bei Bleiglanz-Schwefelkies-Mittelprodukten Bleiglanz- bzw. verwachsene Bleiglanz-Schwefelkies-Körner, nicht aber Schwefelkieskörner. Der Nachteil des Bettgutes aus eigenem Material liegt in dem durch den Abrieb bedingten Verlust. Die Vorteile sind darin zu sehen, daß für den Fall, daß Siebe reißen, was häufiger vorkommt, die Produkte durch fremdes Bettgut nicht verunreinigt werden, außerdem daß bei eigenem Bettgut das bei eisernen Graupen schon während des Stillstandes an den Sonn- und Feiertagen nicht zu vermeidende Zusammenrosten wegfällt. Hat man eiserne Graupen, dann ist besonders bei kiesigem Material eine häufige Reinigung und Lockerung des Siebes und des Bettgutes erforderlich. Eiserne Graupen oder ähnliche Produkte müssen benutzt werden, wo kein gröberes eigenes Material vorhanden ist, wo der Bruch des Materials die Bildung eines eigenen Bettes nicht zuläßt (z. B. Molybdänglanz) und dort, wo das Bett aus eigenem Material zu leicht wäre, z. B. bei Kupferkies, wenn große Mengen Kupferkies durchzusetzen sind. Ähnliches gilt für Schwerspat, wobei sich bei großen Durchsatzmengen das Bett leicht wegschiebt. Da bei Schwerspat jegliche Färbung der Produkte durch Rost vermieden werden muß, kommt Eisen auch nicht in Frage, sondern bei großen durchzusetzenden Mengen Messing oder ähnliches Gut. Sieblochung: Die Sieblochung muß so gewählt werden, daß ein leichter Durchgang des durchzusetzenden Korns gewährleistet bleibt, z. B. Bettgutgröße 3 *mm*, Maschenweite des Siebes 2 *mm*, Korngröße des durchzusetzenden Gutes 1,5 *mm*. An Stelle des Bettguts von etwa 3 *mm* könnten eiserne Graupen von 2,25–2,5 *mm* genommen werden. Siebart: Für Öffnungen bis 6–12 *mm* wird meist Drahtgewebe benutzt, für Öffnungen über 6–12 *mm* gestanzte Siebbleche; die quadratische Lochung ist im allgemeinen vorteilhafter als die runde Lochung, weil bei den meisten Ausführungen die quadratische Lochung eine größere nutzbare Fläche ergibt. Bei Drahtgeweben unter etwa 5 *mm* Maschenweite wird ein Schutzgeflecht mit etwa 20–25 *mm* Maschenweite als Unterlage benutzt. Wie aus dem Vorstehenden ersichtlich ist, sind die Regelungsmöglichkeiten der Setzmaschinen so groß, bzw. die Abstimmungsmöglichkeiten zwischen den einzelnen Bedingungen so weitgehend, daß die praktisch noch vielfach gehandhabte einzige Regelung der Setzmaschinen durch mehr oder weniger Wasser unbedingt endlich verlassen werden müßte. Im allgemeinen soll bei durchschnittlichem Aufgabegut der Wasserverbrauch eines Siebes von 800×450 *mm* 30–40 *l*/Min. nicht übersteigen, der Wasserverbrauch soll bei mehrsiebigen Maschinen insgesamt möglichst unter dieser Grenze für jedes Sieb gehalten werden, also für eine 5siebige Maschine nicht mehr als etwa 175 *l*/Min. betragen. Die entsprechenden Zahlen der Siebgröße von 800×550 *mm* sind 35–50 *l*/Min. für ein Sieb und möglichst nicht über 180 *l*/Min. für 5 Siebe. Bei Siebgrößen von 1000×700 *mm* wird man im allgemeinen mit 70–80 *l*/Min. auskommen können[1].

Herde. Auf Herden wird fast ausschließlich geströmtes, sortiertes Gut, d. h. rösche und feine Sande sowie Schlämme verarbeitet. Für Sande werden jedoch auch, je nach der herrschenden Anschauung, in manchen Fällen an Stelle der Herde Setzmaschinen vorgesehen. Die amerikanische Art, wonach gesiebtes Gut bis zu 4 *mm* teilweise auf Herden verarbeitet wird, hat in Europa noch wenig Eingang gefunden. Gebaut werden die Herde in den verschiedensten Ausführungen;

[1] Die angegebenen Wassermengen beziehen sich auf annähernd gleiches Gut.

die Unterschiede liegen hauptsächlich in der Art der Transportbewegung (Wurf-, Schüttel- oder Stoßbewegung), in der Verlagerung der Herdfläche und in der Art, wie die Neigung der Herdtafel in der Richtung der Wasserbewegung und gegebenenfalls auch in der Transportrichtung verstellt werden kann. Einige Beispiele sind in den Abb 269, 270 271 dargestellt. Der Herd nach Abb. 269 dient zur Ver-

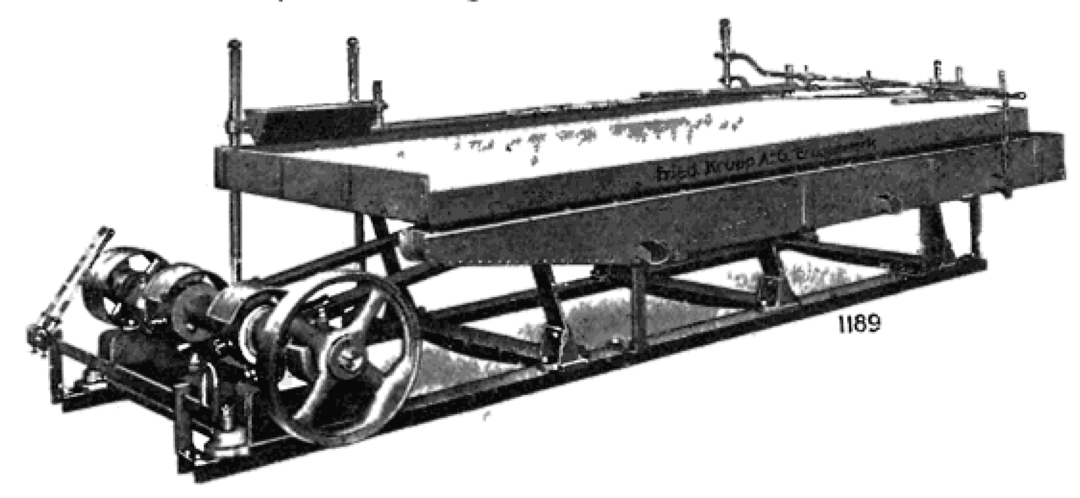


Abb. 269. Schuttelherd, Bauart GRUSONWERK

arbeitung von röscheren Sanden, in derselben Ausführung auch für Korn bis 4 *mm*, wenn die üblicherweise eingehobelten Rillen durch aufgenagelte Leisten ersetzt werden; die Arbeitsweise ist dann im letzteren Fall aus Herd- und Schlämmarbeit zusammengesetzt. Herde nach Abb. 270 verarbeiten feine Sande und Schlämme. In manchen Fällen empfiehlt es sich, für feinste Schlämme Planenherde zu nehmen

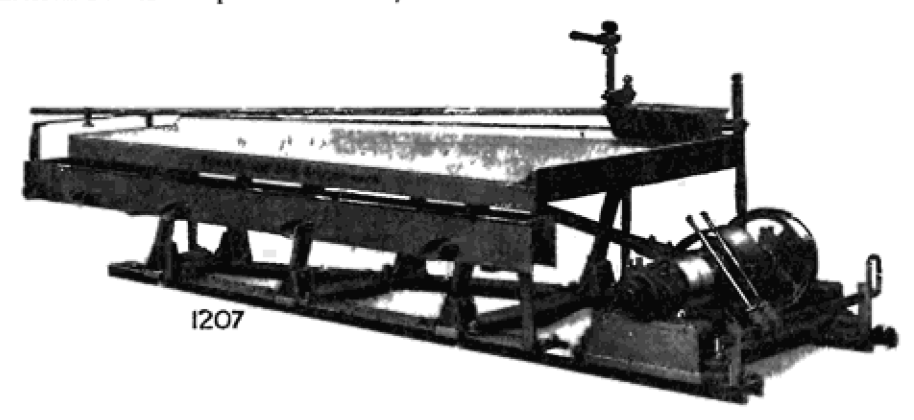


Abb. 270. Schüttelherd, Bauart FERRARIS der FRIEDR. KRUPP GRUSONWERK A.-G., Magdeburg.

(Abb. 271). Rundherde für allerfeinstes Gut kommen für Neuanlagen kaum noch in Frage; sie werden jetzt meist durch die üblichen flachen Herde bzw. bei schwimmfähigem Gut fast ausschließlich durch Schwimmaufbereitungen ersetzt. Besondere Herdausführungen kommen für die Verarbeitung von Diamanten und zum Teil für Gold und Platin in Frage.

Bei dem Herd der Abb. 269 wird die rechteckige Herdplatte aus einer starken Linoleumplatte gebildet, in die Rillen eingehobelt sind. Die Linoleumdecke ruht auf einer Holzunterlage, die auf einem schmiedeeisernen Tischrahmen

befestigt ist. Dieser Tischrahmen ist mit einem zweiten eisernen Rahmen derart beweglich verbunden, daß die Neigung des Herdes in der Richtung der Wasserbewegung verstellt werden kann. Die Neigung in der Transportrichtung ist durch Heben und Senken der den Herd tragenden hölzernen Blattfedern ermöglicht. Bewegt werden die Herde durch Kniehebel oder Hubscheiben, die durch eine Schubstange elastisch oder starr mit dem Herdrahmen verbunden sind. Durch diese Bewegung in der Transportrichtung des Herdes wird eine transportierende Wirkung auf die auf der Herdfläche liegenden Mineralkörner ausgeübt. In der Transportrichtung des Herdes ist außerdem auf dem Herd ein Brauserohr angebracht, durch das die für die Herdarbeit erforderliche Wassermenge zur unterschiedlichen Beeinflussung der Körner zugegeben wird.

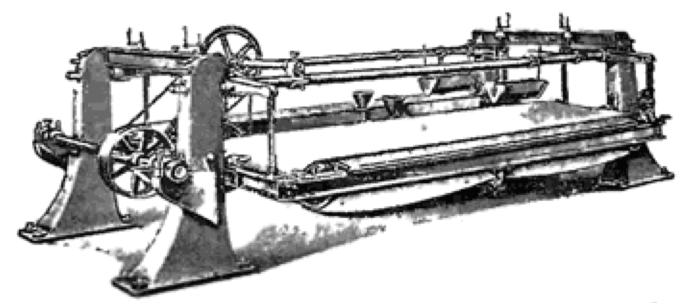


Abb. 271. Planenherd der FRIEDR. KRUPP GRUSONWERK A.-G., Magdeburg.

Die Arbeitsweise des Herdes nach Abb. 270 ist die gleiche; der Herd unterscheidet sich von dem oben beschriebenen nur durch die trapezförmige Ausbildung der Herdplatte und durch eine leichtere Bauart.

Bei den Planenherden (Abb. 271) besteht die Herdtafel aus einer langsam umlaufenden Gummiplane, die ähnlichen, nur wesentlich weniger Stoßbewegungen ausgesetzt wird als feststehende Schnellstoßherde. Planenumlaufgeschwindigkeit etwa 60—100 *mm*/Min.; Hubzahl etwa 120—200, Hubhöhe etwa 15—30 *mm*.

Die Trennung der in der Trübe vorhandenen festen Bestandteile — mit einer Verdickung von 1:5 bis 1:10, seltener und ungünstiger bis 1:15 — geht für sortiertes Gut, gleichfällige kleinere und spezifisch schwerere und größere, spezifisch leichtere folgendermaßen vor sich (s. Abb. 272): Die in der Trübe enthaltenen festen Bestandteile werden, soweit sie auf die Herdplatte selbst niedersinken, durch die transportierende Bewegung in der Transportrichtung des Herdes, ähnlich wie in einer Förderrinne, bewegt. Gleichzeitig wird auf die einzelnen festen Teilchen durch den aus dem Brauserohr kommenden Wasserstrom eine zweite, annähernd senkrecht zur Transportrichtung wirkende Kraft ausgeübt, wodurch die spezifisch leichteren größeren Bergekörnchen mehr aus der Transportrichtung abgelenkt werden als die spezifisch schwereren kleineren Erzkörnchen. Diese unterschiedliche Beeinflussung wird durch die verschieden große Geschwindigkeit des Brausewasserstromes auf der Herdfläche erreicht, u. zw. dadurch, daß die kleineren spezifisch schwereren Erzkörner nur durch die an der Herdfläche mit geringerer Geschwindigkeit fließenden unteren Schichten des Brausewasserstromes getroffen, während die größeren und spezifisch leichteren Bergeteilchen auch von mit größerer Geschwindigkeit fließenden oberen Schichten des Brausewasserstromes beeinflußt werden. Die Resultante aus der Größe der Transportbewegung und der Größe der Beeinflussung durch den Brausewasserstrom ergibt so für die Erz- und Bergekörnchen verschieden starke Ablenkungen aus der Transportrichtung, wodurch auf der Herdplatte die

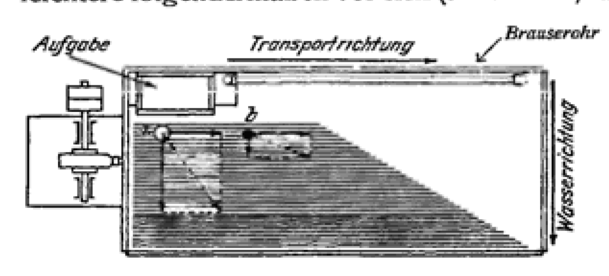


Abb. 272 Schema der Wirkungsweise der Schüttelherde.
a = großes, spezifisch leichtes Bergekorn;
b = kleines, spezifisch schweres Erzkorn

Einige Betriebszahlen.

Erz		Gangart und Nebengestein	Gleichfälligkeit	Herdgröße in m	Hub Anzahl	Hub Höhe	Wasserverbrauch l/Min.	Leistung t/Stunden	Abgezogene Produkte
Schlesisches Blei-Zink-Schwefelkieserz	Grubenklein	Dolomit	2.	3,5 × 1,5	340 – 350	18 – 20	30 – 45	0,350 – 0,400	Bleierz, reiches Zwischenprod., Blende, armes Zwischenprodukt, Berge
	"	"	3.	3,5 × 1,5	340 – 350	18 – 20	30 – 45	0,180 – 0,200	
	"	"	4.	2,8 × 1,350/0,675	380 – 390	16 – 18	15 – 25	0,080 – 0,100	
	arm. Zwisch.-Prod.	"	2.	3,5 × 1,5	340 – 350	18 – 20	30 – 45	0,550 – 0,600	Reiches Zwischenprodukt, Blende, armes Zwischenprodukt, Berge
	" " "	"	3.	3,5 × 1,5	340 – 350	18 – 20	30 – 45	0,200 – 0,250	
	" " "	"	4.	2,8 × 1,350/0,675	380 – 390	16 – 18	15 – 25	0,125 – 0,150	
	reich. Zwisch.-Prod.	"	2.	3,5 × 1,5	340 – 350	18 – 20	30 – 45	0,300 – 0,350	Bleierz, reiches Zwischenprodukt, Blende
	" " "	"	3.	3,5 × 1,5	340 – 350	18 – 20	30 – 45	0,150 – 0,175	
	" " "	"	4.	2,8 × 1,350/0,675	380 – 390	16 – 18	15 – 25	0,075 – 0,100	
Südafrikanisches Zinnerz	Grubenklein	Greisen	1.	3,5 × 1,5	340 – 350	18 – 20	30 – 45	0,550 – 0,600	Zinnerz, Zwischenprodukt, Berge
	"	"	2.	2,8 × 1,350/0,675	380 – 390	16 – 18	15 – 25	0,150 – 0,200	
Schlesischer Arsenikalkies	Grubenklein	Serpentin	1.	3,5 × 1,5	340 – 350	18 – 20	30 – 45	0,500 – 0,550	Arsenikalkies, Zwischenprodukt, Berge
	"	"	2.	3,5 × 1,5	340 – 350	18 – 20	30 – 45	0,200 – 0,225	
	"	"	3.	2,8 × 1,350/0,675	380 – 390	16 – 18	15 – 25	0,075 – 0,100	
Norwegischer Schwefelkies	Grubenklein	Schiefer u. Magnetkies	1.	3,5 × 1,5	340 – 350	18 – 20	45 – 60	0,550 – 0,600	Schwefelkies, Zwischenprodukt, Berge
	"	" " "	2.	3,5 × 1,5	340 – 350	18 – 20	30 – 45	0,250 – 0,275	
	"	" " "	3.	3,5 × 1,5	340 – 350	18 – 20	30 – 45	0,150 – 0,175	
	"	" " "	4.	2,8 × 1,350/0,675	380 – 390	16 – 18	15 – 25	0,075 – 0,100	
	reich. Zwisch.-Prod.	" " "	1.	3,5 × 1,5	340 – 350	18 – 20	30 – 45	0,275 – 0,300	Schwefelkies, Zwischenprodukt, Berge
	" " "	" " "	2.	3,5 × 1,5	340 – 350	18 – 20	30 – 45	0,150 – 0,175	
	" " "	" " "	3.	2,8 × 1,350/0,675	380 – 390	16 – 18	15 – 25	0,075 – 0,100	
Südamerikanisches Golderz mit 5 % S, Goldträger: Schwefelkies	Grubenklein	Quarz und Andesit	2,5 – 1,5 mm [1]	3,5 × 1,5	340 – 350	18 – 20	60 – 80	0,650 – 0,675	Schwefelkies, Zwischenprodukt, Berge
	"	" " "	1,5 – 0,75 " [1]	3,5 × 1,5	340 – 350	18 – 20	45 – 60	1,075 – 1,100	
	"	" " "	0,75 – 0,25 " [1]	3,5 × 1,5	340 – 350	18 – 20	30 – 45	0,920 – 0,930	
	"	" " "	0,25 – 0 " [1]	3,5 × 1,5	340 – 350	18 – 20	30 – 45	0,160 – 0,170	
	"	" " "	0,25 – 0 " [1]	2,8 × 1,350/0,675	380 – 390	18 – 20	25 – 35	0,225 – 0,230	

[1] Nicht geströmtes, sondern gesiebtes Gut.

verschiedenen Mineralteilchen derart auseinandergezogen werden, daß die schwersten kleinen Teilchen am weitesten von der Aufgabe an die schräg gegenüberliegende Seite hin transportiert werden und die weniger schweren aber größeren Teilchen weniger weit. Man erreicht so ein strahlenförmiges Auseinanderziehen der festen Bestandteile der sortierten Trübe in Streifen, unterteilt nach dem *spez. Gew.*, die durch verstellbare Schieber von der Herdtafel in Produktenrinnen abgezogen werden. Durch eine entsprechende Einstellung der Herdneigung und zum Teil damit der Geschwindigkeit des über den Herd fließenden Trübestroms hat man eine gute Regelungsmöglichkeit.

Einige Daten des Herdes nach Abb. 269 sind: Breite der Herdtafel 1500 *mm*; Länge der Herdtafel 3500 *mm*; Hubzahl bis 340; Kraftbedarf etwa 3/4 *PS*; Brausewasserverbrauch 20—40 *l*/Min. Leistung, je nach der Art der Sande und der Menge der auszustoßenden Bestandteile 400 bis 600 *kg*/Stunden; Gewicht etwa 1250 *kg*. Herd nach Abb. 270: Breite der Herdtafel 1350/675 *mm*; Länge 2800 *mm*; Hubzahl bis 400; Kraftbedarf etwa 1/2 *PS*; Brausewasserverbrauch 15—20 *l*/Min.; Leistung, je nach der Art der Sande und der Menge der auszustoßenden Bestandteile 200—400 *kg*/Stunden; bei feinen Schlämmen entsprechend weniger, gegebenenfalls unter 100 *kg*/Stunden.

Zur Ergänzung der in den Tabellen angegebenen Werte seien einige Zahlen aus der Praxis angeführt, die zeigen sollen, wie für in beiden Neigungen verstellbare Herde durch Abstimmung dieser beiden Neigungen aufeinander die Herdarbeit den verschiedensten Anforderungen entsprechend eingestellt werden kann. Zu bemerken ist hierzu, daß — abgesehen von solchen Herden, die nur in der Richtung des Brausewasserstroms verstellbar sind — in den einzelnen Gegenden je nach der herrschenden Auffassung die Art dieser Abstimmung verschieden gehandhabt werden kann. *a)* Herdgröße 2,8 × 1,350/0,675 *m*. Korn letzter Gleichfälligkeit aus Spitzlutten (etwa unter 1/8 *mm*). Eingestellte Herdneigung in der Transportrichtung 15 *mm* fallend, in der Wasserrichtung 50—60 *mm* fallend. *b)* Herdgröße 3,5 × 1,5 *m*. Korn III Gleichfälligkeit (unter etwa 1/2 *mm*). In der Transportrichtung in der Wage, gegebenenfalls bis 5 *mm* fallend, in der Wasserrichtung 80—90 *mm* fallend. *c)* Herdgröße 3,5 × 1,5 *m*. Korn (unter etwa 3/4 *mm*). II. Gleichfälligkeit in der Transportrichtung bis 10 *mm* ansteigend, in der Wasserrichtung 80—100 *mm* fallend. *d)* Herdgröße 3,5 1,5 *m*. Korn 4—0 *mm*. Leistung 3 *t*/Stunden, davon ein Drittel der Menge als Konzentrat auszustoßen. Neigung in der Transportrichtung 10 *mm* steigend, in der Wasserrichtung 200—220 *mm* fallend.

Zu *a—c*. Bei einem Verbrauch von 20—40 *l*/Min. für den Herd 3,5 × 1,5 *m* und von etwa 15 *l*/Min. Brausewasser für den Herd von 2,8 × 1,35/0,675 *m* ist immer eine brauchbare Herdarbeit durch eine geeignete Abstimmung zwischen der Neigung der Transport- und Wasserrichtung zu erzielen. Allgemein gilt, daß durch eine Änderung der Neigung in der Richtung des Brausewasserstromes der Transport beschleunigt bzw. gehemmt werden kann. Genügt z. B. die Neigung der Wasserrichtung nicht, so bleiben die Produkte noch unrein, und das leichtere Gut schiebt sich über das schwere hinweg. In diesem Falle läßt man die Transportrichtung weniger fallen bzw. mehr ansteigen. Im übrigen kann man, gleiche Hubzahl und Hubhöhe vorausgesetzt, bei schwer zu trennendem Gut für die angeführten Fälle *a*, *b* und *c* die Arbeitsweise verbessern, wenn man die Transportrichtung weniger fallen und die Wasserrichtung stärker fallen läßt bzw. bei leicht zu trennendem Gut, wenn man die Transportrichtung mehr fallen läßt und die Wasserrichtung beibehält (Leistungsvergrößerung). Bei viel auszustoßendem Gut läßt man bei gleicher Hubzahl und Hubhöhe die Neigung in der Transportrichtung und besonders in der Wasserrichtung mehr fallen und bei wenig auszustoßendem Gut mehr fallen in der Transport- und weniger in der Wasserrichtung. Auf derartigen Schüttelherden ließen sich die aus rotem Phosphor und Arsen bestehenden sog. Unterkörper der im Kriege benutzten Artilleriegeschosse sehr gut in ihre Bestandteile zerlegen, wobei *P* von 98% erhalten wurde. *D. R. P.* 400 424.

Magnetische Aufbereitung. Es war bekannt, Magnetit auf Grund seiner magnetischen Eigenschaften von den ihn begleitenden unmagnetischen Mineralien zu trennen. Der technischen Ausnutzung dieser Eigenschaft standen jedoch Schwierigkeiten gegenüber, da man erst lernen mußte, für die verschiedenen Korngrößen kontinuierlich arbeitende Apparate zu bauen. Die Entwicklung der Starkstromtechnik hat dann ihrerseits dazu beigetragen, die magnetische Verarbeitung auch auf solche Stoffe anzuwenden, die von Natur aus weniger stark magnetisch sind: z. B. außer Eisenoxyden und Manganoxyden auch auf oxydische, sulfidische und silicatische Mineralien mit einem gewissen Gehalt an *Fe*, *Mn*, *Ni*, *Co*, *Ti*, *Cr* und *W*. Die Trennungsmöglichkeit stark magnetischer von schwächer magnetischen Stoffen ergab sich hierbei von selbst. Diese Entwicklung brachte es mit sich, daß magnetische Aufbereitungen nicht nur als selbständige, sondern auch besonders in Verbindung mit naßmechanischen Anlagen gebaut wurden. Aufbereitungstechnisch ist die Einführung der Magnetscheider als ein großer Erfolg zu betrachten, da es erst hierdurch möglich wurde, Erze mit gleichem *spez. Gew.* auf Grund ihres verschiedenen Verhaltens in magnetischen Feldern zu trennen. Es können unter anderem magnetisch getrennt werden:

Spateisen	von	Zinkblende, Kupferkies, Schwefelkies und Bergen[1], von Ankerit (teilweise);
Rostspat	„	Bergen (und Rohspat, der dann durch stärkere Scheider wieder aus den Bergen herausgezogen wird);
Eisenhaltige Zinkblende	„	Bleiglanz, Schwefelkies, Schwerspat und Bergen;
Wolframit	„	Zinnstein;
Franklinit	„	Willemit und Rotzinkerz;
Gebrannter Magnesit	„	Quarz, Talk und Schiefer;
Roher Magnesit (wenn er genügend *Fe* enthält)	„	Quarz, Talk und Schiefer;
Oolithische Eisenerze	„	Bergen;
Brauneisenstein	„	Bergen und Flußspat;
Roteisenstein	„	Bergen;
Magnetit	„	Bergen;
Hämatit (Eisenglimmer)	„	Bergen und Schwefelkies;
Eisenhaltige Mineralien, hauptsächlich Ilmenit	„	Diamantkonzentraten;
Kiesabbrände	„	Zinkblende;
Fe-haltige Zinkmuffelrückstände	„	Koks und Ton (die Zinkoxyde bleiben im unmagnetischen Produkt);
Nickel	„	nickelhaltiger Bleicherde.

Nacheinander auf Grund der verschieden starken magnetischen Eigenschaften können getrennt werden:

1. Magnetit, 2. Titaneisen, 3. Monazit	von	Zirkon und Quarz;
1. Magnetit, 2. Hämatit (Eisenglimmer)	„	Bergen;
1. Spateisen, 2. *Fe*-haltige Zinkblende	„	Schwefelkies, Kupferkies und Bergen.

Außerdem sind die Magnetscheider geeignet zur Reinigung von Schleifmaterialien, keramischen Rohstoffen und chemischen Produkten, ferner zur Wiedergewinnung von Brennstoffen aus Feuerungsrückständen.

Für die magnetische Verarbeitung von Erzen sind im Laufe der Zeit 2 Arten von Apparaten entwickelt worden, die die älteren Bauarten — vielleicht mit Ausnahme des WETHERILL-Scheiders, Kreuzbandtyp — überholt haben. Die beiden jetzt am meisten gebräuchlichen Apparatetypen sind der Herd- bzw. Ringscheider (s. Abb. 273) und der Trommel- bzw. Walzenscheider (s. Abb. 274).

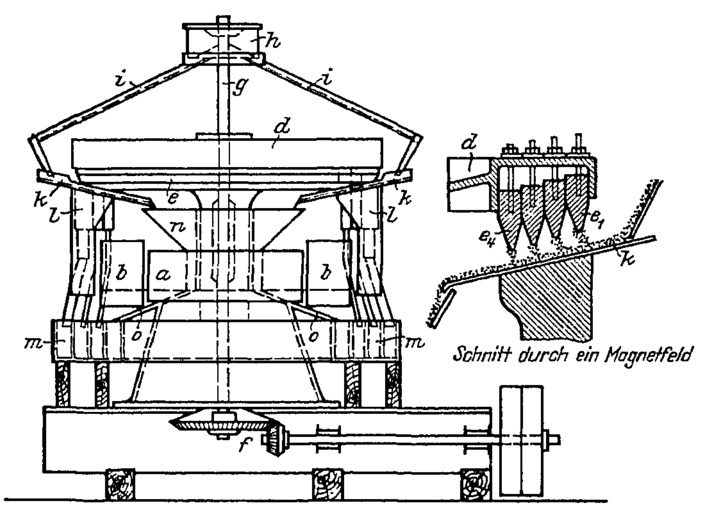


Abb. 273. Ringscheider der FRIEDR. KRUPP GRUSONWERK A.-G., Magdeburg. *a* Magnetkörper; *b* Magnetwicklungen; *d* umlaufende Ringscheibe; *e* einstellbare Polringe; *f* Kegelräderantrieb; *g* Zuführungsrohr; *h* Verteiler; *i*, *m*, *o* Rinnen; *k* Aufgabeschurre; *l*, *n* Sammelbehälter.

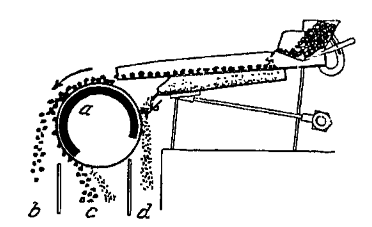


Abb. 274. Trommelscheider. *a* Magnetische Zone; *b* grober Schutt; *c* grobes und feines Eisen; *d* Feinsand.

Bei dem Ringscheider (Abb. 273), Bauart ULLRICH, wird das durch *g* zuströmende Erz gleichmäßig auf den feststehenden Rinnen *i* verteilt, gelangt auf die Aufgabeschurren *k*, die das Erz durch das magnetische Arbeitsfeld leiten; dort werden die magnetischen Bestandteile von den Polringen *e* angezogen und fallen außerhalb des Feldes in Sammelbehälter *l*, von wo sie durch Rinnen *m* abgeleitet werden. Das unmagnetische Gut geht unbeeinflußt durch das Magnetfeld und fällt in einen mittleren Sammelbehälter *n*, aus dem es durch eine Rinne *o* abgeführt wird.

[1] Unter Bergen sind alle die Stoffe zu verstehen, die keine oder nicht genügend gewinnbare Stoffe enthalten und hier insbesondere solche Stoffe, die selbst nicht magnetisch sind, also in der Hauptsache Quarz, Kalkspat, Grauwacke und Tonschiefer.

Die verschiedenen Ausführungen unterscheiden sich nur konstruktiv bzw. in der Anordnung und Stärke der Magnetpole bzw. -spulen. Mit den Trommelscheidern kann beinahe alles magnetisch zu behandelnde Gut trocken verarbeitet werden; eine nasse Verarbeitung ist nur für Korn bis etwa 2 *mm* herab zu empfehlen; z. B. Spateisenstein trocken, Korn 50—30, 30—15, 15—5 und 5—0 und Spateisenstein naß, Korn 50—30, 30—15, 15—5 und 5—2 *mm*. Obwohl man besonders Magnetit bis zu einem Korn von etwa 100 *mm* mit Erfolg noch verarbeiten kann, geht man im allgemeinen bei den Trommelscheidern über eine Korngröße von 40—50 *mm* nicht hinaus. Auf den Herd- (Ring-) Scheidern kann alles, auch das schwächstmagnetische Gut, trocken und naß verarbeitet werden; die Korngröße des Aufgabeguts darf jedoch 3 *mm* nicht überschreiten. Da die Trommelscheider wesentlich billiger als die Herd- (Ring-) Scheider sind, wird man versuchen, auch für Feinkorn mit den Trommelscheidern auszukommen, und die Herd- (Ring-) Scheider nur dann nehmen, wenn Korn unter 2 *mm* unbedingt naß verarbeitet werden soll bzw. wenn für auf Trommelscheidern schwer zu behandelndes Feinkorn besonders scharfe Bedingungen eingehalten werden müssen. Allgemein gehaltene Leistungsangaben für Magnetscheider zu machen, ist beinahe unmöglich, da die Leistungen zu sehr von der Korngröße und der Beschaffenheit des magnetisch zu gewinnenden Gutes und der der Nebenbestandteile, sowie von den gestellten Bedingungen abhängig sind. Trommelscheider (mit meist nicht mehr als 12 Feldern) leisten je Feld und Stunde zwischen 20 und 1000 *kg*; auch 2000 *kg* je Feld und Stunde sind schon erreicht worden; Ring- (Herd-) Scheider bei trockener Verarbeitung je Pol und Stunde zwischen 5 und 200 *kg* und bei nasser Verarbeitung zwischen 50 und 400 *kg*.

Schwimmaufbereitung. Einen großen Erfolg brachte die Einführung der Schwimmverfahren in die Aufbereitung[1]. Die Schwimmaufbereitung beruht darauf, daß in einer Erztrübe geölte Erzteilchen sich an geölte Luftblasen anheften und, soweit das *spez. Gew.* von Luftblase und Erzteilchen geringer ist als das der Trübe, an die Oberfläche aufsteigen und sich dort zu einem Schaum verdichten, der getrennt von den in der Trübe zurückbleibenden bzw. niedergesunkenen Bergen abgezogen werden kann. Die bei feinem Korn vorhandenen verhältnismäßig stark wirksamen Grenzflächenkräfte bewirken zwischen Erzteilchen und Luftbläschen einen so starken Zusammenhang, daß sozusagen eine Einheit gebildet wird, deren *spez. Gew.* geringer ist als das der Trübe. Bei gröberem Korn dagegen treten diese Grenzflächenkräfte (gegenüber dem *spez. Gew.* des Erzteilchens) weniger in Erscheinung, so daß die oben geschilderten Bedingungen nicht mehr erreicht werden. Hieraus ergibt sich, daß Erzschwimmverfahren nur für feines Korn anwendbar sind; praktisch kommt meist nur ein Gut unter $^1/_2$ bis $^1/_4$ *mm* in Frage.

Eine Vorbedingung zur Durchführung eines Schwimmverfahrens ist die verschieden starke Benetzungsfähigkeit der einzelnen in der Trübe vorhandenen Mineralteilchen einerseits durch Wasser, andererseits durch Öl, bzw. dort, wo der Unterschied in der Stärke der Benetzung von Natur aus nicht genügt, die Möglichkeit, diese differenzierend zu verstärken. Es hat sich nämlich gezeigt, daß die Teilchen, die durch Wasser gut benetzt werden — meistens Berge — nicht oder nur schwer zum Schwimmen zu bringen sind, solche Teilchen dagegen, die von Wasser schlecht oder nicht benetzt werden — meistens Erze —, sich für eine Ölbenetzung — im Gegensatz zu den wasserbenetzbaren — eignen und leicht in einem Schaum gewonnen werden können. Man muß also, um, im Gegensatz zu der Wasserbenetzung der Bergeteilchen, für die Erzteilchen eine Ölbenetzung herbeizuführen, in die Erztrübe ein Öl hineinbringen, dieses fein verteilen und den feinverteilten Ölpartikelchen Gelegenheit geben, an die zu benetzenden Erzteilchen

[1] Die in Deutschland erteilten Patente über Schwimmaufbereitung sind am Schluß dieses Abschnittes als Anmerkung aufgeführt.

heranzukommen. Damit ist die erste Vorbedingung zur Durchführung eines Schwimmverfahrens gegeben. Hat man nun wasserbenetzte Bergeteilchen einerseits, ölbenetzte Erzteilchen andererseits, dann müssen — als zweite Vorbedingung — Luftblasen in die Trübe eingeführt bzw. in der Trübe erzeugt werden mit solchen Eigenschaften, die gestatten, daß sich die ölbenetzten Erzteilchen an den Luftblasen anheften. Die geforderten Eigenschaften der Luftbläschen werden dadurch erzielt, daß man durch die Zugabe eines oberflächenaktiven Stoffs ein Häutchen aus Öl oder anderen Stoffen zwischen Luft und Flüssigkeit — der in der Trübe befindlichen Gasblase — sich bilden läßt. Erreicht wird dies durch ein wasserlösliches Öl, dem sog. Schaumbildner. Erzeugt man nun genügend solcher Luftbläschen und gibt man den geölten Erzteilchen und diesen Luftbläschen Gelegenheit, aneinanderzukommen, dann können die Luftbläschen mit angehefteten Erzteilchen zusammen aufsteigen, womit die zweite Vorbedingung erreicht ist. Die letzte Vorbedingung ist die Erzeugung eines tragfähigen und mehr oder weniger beständigen Schaumes aus dem mit den Luftbläschen zusammen aufsteigenden Erzteilchen. Stimmt man die Art des Schaumbildners und seine Konzentration auf die Dispersität und die Natur der zu gewinnenden festen Teilchen ab, dann wird auch diese letzte Vorbedingung erfüllt, und der erzbeladene Schaum kann durch einfache mechanische Vorrichtungen von der die Berge noch enthaltenden Trübe abgezogen werden, womit die gewünschte Trennung der in der Aufgabetrübe enthaltenen Berge- und Erzteilchen erreicht ist. Im voraus sei jedoch hierzu bemerkt, daß nach den letzten Untersuchungen nicht jede Luftblase unbeeinflußt von anderen ein oder mehrere Erzteilchen in die Höhe trägt, sondern daß sie sich zum Teil schon in der Trübe zu flockenartigen Aggregaten — förderlich jedoch nur innerhalb bestimmter Grenzen — vereinigen. Man sieht also, daß die Vorgänge bei einem Schwimmverfahren auf Oberflächen(Grenzflächen-)kräfte und -erscheinungen zurückzuführen sind. Welche scheinbar geringfügigen Änderungen der Oberflächeneigenschaften starke Wirkungen ausüben können, sei an dem bekannten Beispiel des Kupferdrahts erwähnt; ein blanker Kupferdraht von entsprechendem Durchmesser, vorsichtig auf eine ruhige Wasseroberfläche gebracht, schwimmt, weil er nicht vom Wasser benetzt wird; ist er jedoch angelaufen, also schwach oxydiert, dann sinkt er unter, da er vom Wasser benetzt wird; ersetzt man dann die dünne Oxydschicht durch eine Sulfidschicht, dann schwimmt er wieder. Diese Benetzungserscheinungen werden als Adsorptionen gedeutet. Man nimmt an, daß die eine Art von Teilchen eine dünne Wasserhaut fest an sich bindet, die andere Art von Teilchen auf Grund anderer Oberflächenkräfte diese Wasserhaut weniger festhält und dadurch die Möglichkeit gibt, diese Wasserhaut durch eine Ölhaut oder die eines anderen Zusatzmittels ersetzen zu lassen, wobei letztere wiederum fest gebunden wird. Zur Klärung dieser Vorgänge wird häufig die GIBBSsche Adsorptionsgleichung benutzt, die die Adsorption mit der Grenzflächenspannung verknüpft; als wesentliche Ergänzung hierzu dient die sog. TRAUBEsche Regel, nach der die Erniedrigung der Oberflächenspannung des Wassers von der Anordnung bzw. Molekulargröße bestimmter organischer Stoffe abhängig ist. Zu erwähnen sind hierbei die LANGMUIRschen Arbeiten (I. LANGMUIR, The Shapes of Group Molecules forming the Surfaces of Liquids, Proc. Nat. Acad. Sciences **3**, 251 [1917]; The Constitution and Fundamental Properties of Liquids, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **39**, 1848 [1917]; The Faraday Society. Vol. **15** [1920]), die erst gestattet haben, die übliche Anschauung über Adsorption so zu ergänzen, daß sie genügten, um die TRAUBEsche Regel zu erklären. Für die praktische Durchführung von Schwimmverfahren wäre es von Bedeutung, als Ergänzung dieser Klärungen solche über die Intensität der Benetzungen unter den verschiedensten bei den Schwimmverfahren herrschenden Bedingungen zu bekommen.

Die bisherigen Ausführungen zeigen zusammengefaßt folgendes: Um ein Schwimmverfahren praktisch durchführen zu können, muß 1. ein oberflächenaktiver —

die Oberflächenspannung des Wassers erniedrigender — Stoff zugegeben werden, der die Bildung von Schaumblasen bzw. Schäumen gestattet; 2. ein Stoff benutzt werden, der die Wasserbenetzung der zu gewinnenden Teilchen durch eine andere Benetzung ersetzt; 3. (meist) ein oder mehrere „Zusatzmittel" eingeführt werden, durch die der Unterschied der Benetzung der verschiedenen Teilchen differenzierend verstärkt wird; 4. Luft fein verteilt werden; 5. das Ganze so innig gemischt werden, daß die Wahrscheinlichkeit des Zusammentreffens von geölten Luftbläschen und geölten Erzteilchen möglichst groß wird. Man erreicht dies im praktischen Betrieb folgendermaßen: Das Aufgabegut wird auf die gewünschte Korngröße zerkleinert — häufig schon zusammen mit Zusatzmitteln und einem Teil des Öls —, dann auf die erforderliche Verdickung gebracht und gelangt dann in den Schwimmapparat; Elektrolyte zur differenzierenden Verstärkung der Benetzung werden zugegeben und außerdem ein Öl bzw. eine Ölmischung, meist zusammen mit Luft. Das Ganze wird gründlich gemischt, der Schaum getrennt von den Bergen abgezogen und zuletzt der Schaum und je nachdem auch die Berge entwässert. Obwohl zwar diese einzelnen Vorgänge stark miteinander verknüpft sind, sollen sie doch so weit wie möglich nacheinander besprochen werden.

Daß die Art der Zerkleinerung bzw. die Siebanalyse des vorliegenden Schwimmaufgabegutes zum großen Teil ausschlaggebend für den Erfolg des Verfahrens ist, hat man in den meisten Fällen erkannt, in einigen jedoch noch nicht. Als oberster Grundsatz für die Zerkleinerung von Flotationsgut gilt, soweit aufzuschließen, daß die Erzteilchen wirklich frei von den Bergeteilchen vorliegen. Eingeschränkt wird dieser nach 2 Seiten: Einmal darf über eine oberste Korngröße ($^1/_2$—$^1/_4$ *mm*) — bei Bleiglanz und einigen anderen Erzen möglichst noch darunter — nicht hinausgegangen werden, das andere Mal muß eine übermäßige Erzeugung feinster Schlämme — vielfach fälschlich als Kolloide bezeichnet — vermieden werden. Man muß also für die oberste Korngröße mit der Zerkleinerung so weit heruntergehen, daß man die schweren Erzteilchen noch heben kann, ohne den Schaum allzu zäh zu machen. Sonst würden infolge übermäßiger Ölzugabe Anreicherung und meist auch Ausbringen sinken. Für die Begrenzung der Korngröße nach unten muß verlangt werden, daß bei einer geforderten Zerkleinerung auf z. B. Sieb 200 dies nicht damit erledigt wird, daß sämtliches Gut einfach totgemahlen wird, da hierdurch gegebenenfalls jedes noch so gute Schwimmverfahren unmöglich gemacht wird. Denn die feinsten Schlämme setzen sich nicht ab, werden also auch mit dem Schaum ausgetragen und drücken damit die Anreicherung. Vermindert man die übliche Menge an Öl, dann sinkt das Ausbringen. Diese beiden Einschränkungen sind für die Schwimmaufbereitung von derartiger Bedeutung, daß vorläufig noch immer wieder darauf hingewiesen werden muß. Gleichzeitig sei hier bemerkt, daß als dritte und letzte Einschränkung die Verdickung der Aufgabe für eine Schwimmanlage möglichst geringen Schwankungen unterworfen sein darf, aus Gründen, die sich allein aus dem vorher Gesagten schon erklären — Nachteil: vor allem vermindertes Ausbringen. — Diese 3 Einschränkungen wurden vorweggenommen, weil ein Stab von Ingenieuren eine an sich leicht zu betreibende Schwimmanlage nicht mit Erfolg bedienen kann, wenn sie nicht beachtet werden. Allgemein gilt für die Zerkleinerung von Flotationsgut etwa folgendes: man versucht zunächst immer eine Zerkleinerung auf die höchst zulässige Korngröße und erzielt dadurch folgende Vorteile: je gröber die Aufgabe ist, desto stärker kann die Verdickung sein, und je stärker die Verdickung ist, desto größer wird die Leistungsfähigkeit der Anlage und damit je Tonne Durchsatz der Kraftverbrauch umso geringer. Außerdem sinkt meist mit stärkerer Verdickung der Bedarf an Öl und Zusatzmitteln; häufig ist auch der Verkaufswert gröberer Produkte höher als der von feinen Produkten. Ist man gezwungen, feiner zu zerkleinern, dann muß die

Verdickung geringer werden, es sinkt also die Leistungsfähigkeit, und es steigt der Kraftverbrauch; außerdem steigt der Bedarf an Öl und an Zusatzmitteln. Der Vorteil eines feiner gemahlenen Gutes bzw. einer dünneren Trübe liegt in der Möglichkeit, einen meist außerordentlich reinen Schaum gewinnen zu können. Nachteilig ist, daß bei feinsten Schlämmen schon geringste Mengen an Öl bzw. Zusatzmitteln genügen, um eine allgemeine Flockenbildung hervorzurufen, wodurch Erzteilchen von Bergeteilchen eingeschlossen werden und umgekehrt, so daß weder Anreicherung noch Ausbringen genügen. Als wirksame Gegenmittel gegen die Flockenbildung sind nur einige bekannt — Wasserglas, Ätznatron und Kupfersulfat —, die jedoch aus anderen Gründen in vielen Fällen nicht angewendet werden dürfen. Man wird daher eine Zerkleinerungsmaschine vor einer Schwimmanlage immer im geschlossenen Kreislauf mit einem Klassierer arbeiten lassen, d. h. auch Korn austragen, das noch nicht genügend weit zerkleinert ist, nur um zu vermeiden, daß unnötig weit zerkleinert wird. Den Überlauf dieser Klassierer muß man auf die erforderliche Verdickung bringen. Diese beträgt bei verhältnismäßig körnigem, also gröberem Mahlgut meist nicht mehr als 1:3, d. h. mindestens 25 *Gew.-%* der Trübe bestehen aus festen Bestandteilen; bei feinerem Gut mit geringen Mengen von Schlämmen zwischen 1:3 und 1:5, d. h. 25—16,7% feste Bestandteile; unter eine Verdickung von 1:7 (12,5 *Gew.-%* an festen Bestandteilen) ist man bisher selbst für feinste Schlämme sehr selten gegangen. Die einzige, aber dafür wesentliche Bedingung, die an die Verdickung gestellt werden muß, ist die, daß der Grad der Eindickung, der als der günstigste für die folgende Schwimmaufbereitung festgestellt ist, möglichst gleichbleibend gehalten wird.

Wie angeführt wurde, nimmt man an, daß die Elektrolyte — Zusatzmittel — die Benetzungsfähigkeit der verschiedenen Mineralien verschieden beeinflussen. Wie sie im einzelnen wirken, ist noch nicht vollkommen geklärt; man muß sich zum Teil noch mit den praktischen Erfahrungswerten abfinden. Da derartige Erfahrungsdaten jetzt aber schon in so großer Zahl vorliegen, daß in der Hauptsache nicht mehr die Arten, sondern nur noch die Mengen[1] der in Frage kommenden Zusatzmittel durch Versuche bestimmt werden müssen, ersetzen sie zum Teil die fehlenden theoretischen Kenntnisse. Praktisch gelingt es daher jetzt in den meisten Fällen, nach versuchsmäßiger Bestimmung der geeigneten Ölmischung die Zusatzmittel nur noch als das zu gebrauchen, was sie wirklich sein sollen: unterstützende Mittel bei den Schaumschwimmverfahren und nicht die hauptsächlichsten.

Man unterscheidet in grober Unterteilung z. Z. 6 Hauptgruppen von Zusatzmitteln[2], die zum Teil jedoch nicht scharf voneinander abzutrennen sind: 1. saure, 2. alkalische, 3. Zusätze, die die Flockenbildung vermindern, 4. Zusätze, besonders für differentielle Flotation geeignet, 5. Zusätze, die eine chemische Veränderung der Oberflächen der Erzteilchen hervorrufen, und 6. Zusätze, die zum Teil auch die den Ölen ähnlichen Wirkungen besitzen.

Als saures Zusatzmittel kommt fast ausschließlich Schwefelsäure in Frage; benutzt wird meist die billige Kammersäure in Mengen von selten über 4 *kg* je 1 *t* Aufgabe. Schwefelsäure darf nicht benutzt werden, wenn Eisencarbonate und vor allem Kupfercarbonate in der Aufgabe vorhanden sind, da hierdurch Sulfate entstehen, die z. B. im Bleiglanz Zinkblende und Schwefelkies mitheben würden. Schwefelsäure soll auch nicht benutzt werden, wenn unter den Bergeteilchen viel Calcium- und Magnesiumcarbonate vorhanden sind, welche lösliche Sulfate bilden, die die Schaumentwicklung stören und die Flockenbildung begünstigen. Empfohlen wird die Verwendung von Schwefelsäure in einigen Fällen gegen die Emulsionsbildung der Öle. Die Schwefelsäure kann vielfach bei dem gleichen Erfolg ganz oder teilweise durch Kupfersulfat ersetzt werden.

Als alkalische Zusatzmittel kommen hauptsächlich in Frage: Soda, Natronlauge, Ätzkalk, Cyannatrium bzw. -kalium. Bezweckt wird mit der Zugabe dieser Alkalien außer der obenerwähnten Änderung der Benetzungseigenschaften eine Neutralisierung der gegebenenfalls vorhandenen Mineralsäuren sowie die Ausfällung der gelösten Schwermetallsalze. Das billigste alkalische Zusatzmittel ist Ätzkalk (Kalkmilch), besser ist Rohsoda, am besten Natronlauge. Soda wirkt meist in geringem Maße gegen die Flockenbildung, bei einigen Erzen jedoch auch stark flockenbildend, Natronlauge stark gegen die Flockenbildung und ist daher bei feinen Schlämmen mit höherem Gehalt an Silicathydraten

[1] In der Hauptsache wohl aus diesem Grunde ist man in anderen Ländern längst davon abgekommen, die Art der Zusatzmittel geheimzuhalten.

[2] Je nach den Anschauungen können derartige Unterteilungen auch in anderer Form vorgenommen werden.

zu empfehlen; Ätzkalk ist ein starkes Flockungsmittel, sehr billig, aber meist der Schaumentwicklung schädlich, verlangt also eine erhöhte Ölzugabe. Alle 3 Mittel vermindern jedoch die Härte des Wassers. Soda, Natronlauge und Ätzkalk, in richtigen Mengen angewendet (Anhaltswerte Na_2CO_3 3–4 *kg*, Natronlauge bis 1 *kg*, Kalkmilch [als *CaO*] 2,5–5 *kg* je 1 *t* feste Aufgabe), ergeben zusammen mit geeigneten Ölen eine gute Anreicherung und gutes Ausbringen. Nachteilig wirkt Natronlauge insofern, als die aus dem Schwimmapparat abfließenden Berge sich häufig sehr schwer absetzen. Mit der Zugabe von Ätzkalk muß vorsichtig umgegangen werden; außer Ätzkalk für die Neutralisation sollen höchstens etwa 0,5 *kg* freier *CaO/t* Aufgabe in der Trübe vorhanden sein, da ein größerer Überschuß der Schaumbildung entgegenarbeitet; ist zu wenig freier Ätzkalk in der Trübe vorhanden, dann sinkt erfahrungsgemäß das Ausbringen. Um trotzdem dieses billige Zusatzmittel im praktischen Betrieb verwenden zu können, hat man in derartig betriebenen Schwimmanlagen hierfür die Stärke der Alkalität selbsttätig anzeigende Apparate angebracht. Im Gegensatz zur Schwefelsäure werden diese alkalischen Zusatzmittel meist nicht allein, sondern mit anderen außer dem Öl benutzt. Natrium- bzw. Kaliumcyanid werden außer bei der nichtdifferentiellen Schwimmaufbereitung dann benutzt, wenn Bleiglanz möglichst frei von geringen in der Aufgabe vorhandenen Mengen an Zinkblende und Schwefelkies bzw. Kupferkies frei von Schwefelkies gewonnen werden soll. Zusatzmittelmengen: 0,25–3 *kg/t* Aufgabe als Anhaltswerte. Häufig wird dieses Zusatzmittel mit einem anderen alkalischen zusammen benutzt; welches hiervon in Frage kommt, muß durch Versuche bestimmt werden.

Als Zusätze, die als Gegenmittel gegen die Flockenbildung dienen, kommen außer Natronlauge Kupfersulfat und Wasserglas in Frage. Durch die Zerstörung der Flocken sollen die in diesen eingeschlossenen Erzteilchen so freigelegt werden, daß sie von dem Öl bzw. den geölten Gasbläschen erfaßt werden können. Bei der differentiellen (oder selektiven) Schwimmaufbereitung gibt es 2 Möglichkeiten, das nacheinander folgende Aufschwimmen verschiedener Erze zu erreichen. Entweder man nutzt die verschieden schnelle und starke Benetzung der Erzteilchen durch Öl aus – Bleiglanz wird leichter und stärker benetzt als Zinkblende –; oder, was meistens bisher der Fall war, man wählt die Zusatzmittel so, daß z. B. bei Bleiglanz-Zinkblende die Zinkblende vorübergehend nicht ölbenetzbar gemacht wird. In diesem Falle wird dann meist der Bleiglanz zunächst alkalisch, die Zinkblende darauf sauer geschwommen. Ein häufig benutztes Verfahren ist folgendes: In die Zerkleinerungsmaschine wird Ätzkalk und Soda zugegeben, darauf zum Bleiglanz außer Öl Natriumcyanid, Wasserglas oder Natriumsulfid; welches dieser Mittel am geeignetsten ist, muß festgestellt werden. Die Wirkung des Natriumcyanides kann häufig durch Zinksulfat verbessert werden. Außer diesen Zusätzen werden vielfach geringe Mengen des z. Z. bei den meisten Schwimmverfahren benutzten Kaliumxanthogenats (Xanthats) zugesetzt, wodurch die Wirkung der anderen differenzierenden Zusatzmittel unterstützt wird. Ist der Bleiglanz herausgeschwommen, dann wird die Trübe – mit Vorteil vielfach außerhalb des Schwimmapparates – neutralisiert und dann zur Zinkblende weiter so viel wie nötig Schwefelsäure bzw. Kupfersulfat zugegeben, außerdem Xanthat. In entsprechender Weise sind ähnliche Verfahren für die Trennung von Zinkblende-Schwefelkies, Zinkblende-Kupferkies, Kupferkies-Schwefelkies u. a. entwickelt worden. Eine häufig bei dem differentiellen Schwimmverfahren auftretende Betriebsschwierigkeit ist folgende: genügt für den Aufschluß eines Bleiglanz-Zinkblende-Gutes eine Zerkleinerung auf Sieb 60, dann muß man meist nach der Herausnahme des feineren Bleiglanzes den Schaum etwas zäher machen, damit die gröberen Bleiglanzkörnchen zum Schwimmen gebracht werden können; dabei steigt aber gewöhnlich feinste Zinkblende, teilweise in größeren Mengen mit dem Bleiglanz. Begründet ist dies damit, daß Bleiglanz in Körnchen von etwa $^1/_4$ *mm* Größe häufig sehr schwer gehoben werden kann, während Zinkblende von dieser Korngröße noch leicht schwimmt. In diesem Fall durch erhöhte Zuführung von Zusatzmitteln eine getrennte Gewinnung von Bleiglanz und Zinkblende erzwingen zu wollen, wäre falsch und würde auch meistens zu keinem Erfolg führen. Man muß im vorliegenden Fall dieses Bleiglanz-Zinkblende-Zwischenprodukt in den mit der Mühle verbundenen Klassierer zurückführen, damit der im groben aus dem Klassierer ausgetragene Bleiglanz nachzerkleinert wird.

Die bisherigen Ausführungen gelten, mit wenigen Ausnahmen – z. B. Eisenglanz –, ausschließlich für Sulfide. Für Carbonate und Oxyde, die im allgemeinen nicht oder nur schlecht von Ölen in der gewünschten Art benetzbar sind, hat man sich, soweit Zusatzmittel an sich, verbunden mit geeigneten Ölen, in Einzelfällen nicht zum Erfolg führten, damit geholfen, daß die Oberflächen der Carbonate und Oxyde künstlich mit einem Sulfidhäutchen versehen wurden; darauf wurden diese Teilchen sozusagen als Pseudosulfide wie üblich geschwommen. Solche Sulfidhäutchen – Versuch mit kolloidem Schwefel und sulfurierten Ölen brachten nicht den gewünschten Erfolg – können durch Schwefelwasserstoff, Natrium- und Calciumsulfid- und Sulfitverbindungen, ferner durch Bariumpolysulfide erzeugt werden (Kalium- und Ammoniumpolysulfide scheiden wegen ihres verhältnismäßig hohen Preises aus). Galmei zu schwimmen, hat bisher immer noch zu Schwierigkeiten geführt, vor allem wohl deshalb, weil es sich um Carbonate und Silicate handelt; Silicate zu schwimmen, ist bisher mit Erfolg noch nicht gelungen. Schließlich werden noch – in den letzten Jahren im ausgedehnten Maße – Zusatzmittel benutzt, die zum Teil den Ölen ähnliche Eigenschaften haben. Dies sind als wichtigstes Kaliumxanthogenat[1] – häufig als Xanthat oder Z-Reagens bezeichnet –, o-Toluidin (80%) zusammen mit Thiocarbanilid (20%) – TT-Mischung-, ferner α-Naphthylamin (X-Reagens) und Xylidin (Y-Reagens), die beiden letzteren meist auch in Mischung miteinander. Dazu kommt noch ein als Aeroflotat bezeichnetes, hauptsächlich für differentielle Schwimmverfahren

[1] Nach Angaben der *Chemischen Ind.* **1926**, 276, „sollen davon in den Jahren 1924/25 etwa 30 Million. ℔ im Werte von 865 000 $ für die Flotation in Amerika verbraucht worden sein und dieses Produkt die meisten anderen früher benutzten Mittel fast vollständig verdrängt haben. Die Kosten der Konzentration von sulfidischen Erzen, von Kupfer, Silber u. s. w. sind durch Einführung des Xanthats in den Flotationsprozeß außerordentlich herabgesetzt worden, und es ist kaum anzunehmen, daß noch ein billigeres und wirksameres Mittel hierfür gefunden werden wird."

empfohlenes Mittel, welches durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf (hochgradiges) Kresol (Cresylic Acid) hergestellt wird. Die günstige Wirkung des Xanthats, vor allem auch die günstige Wirkung auf etwas verwitterte Kiese, glaubt man vielleicht darauf zurückführen zu dürfen, daß sein relativ lose gebundener Schwefel sich auf den zu gewinnenden Teilchen niederschlägt, wodurch sie für die Benetzung günstigere Eigenschaften erhalten.

Über die bei dem Schwimmverfahren benutzten Öle ist man im einzelnen wenig genau unterrichtet; man kennt in großen Zügen von ihnen einzeln und in Mischung die Wirkungen und ist im übrigen darauf angewiesen, für die verschiedenen Erze, ausgehend von einer erprobten Mischung, die geeignetste Mischung durch Versuche, vorteilhafter noch im praktischen Betrieb, festzulegen. Die zur Verwendung kommenden Öle teilt man in 2 Gruppen, die jedoch noch weniger scharf voneinander zu trennen sind, als die 6 Gruppen der Zusatzmittel. Man bezeichnet die Öle einerseits als Sammler oder Öler, andererseits als Schäumer oder Schaumbildner. Weniger von Bedeutung ist die Unterteilung in sauer und alkalisch reagierende Öle; sauer reagierende Öle sind unter anderen Phenol, Kresol, Kreosot und meist Kiefernöl, alkalisch reagierende meistens Teer und Teeröl. Die Auffassung, wonach für saure Trüben nur sauer reagierende Öle und umgekehrt für alkalische Trüben nur alkalisch reagierende in Frage kommen, scheint durch viele praktische Betriebserfahrungen widerlegt zu sein. Die sammelnden Öle sollen unter anderem an den zu gewinnenden Teilchen die Wasserbenetzung aufheben und durch eine Ölbenetzung ersetzen; sie müssen daher vorteilhaft vor dem Schäumer aufgegeben werden; im Wasser sind sie nicht oder nur schwer löslich. Die schaumbildenden Öle sind dagegen im Wasser leicht löslich; sie sollen die Oberflächenspannung des Wassers erniedrigen und zwischen den Luftblasen und der Trübe ein Häutchen bilden. Während die sammelnden Öle nur wenig, dafür aber einen sehr zähen, dauerhaften Schaum bilden, wird durch die Zugabe von schaumbildenden Ölen der Schaum elastischer und der Menge nach mehr. Bemerkenswert ist, daß für ein Schaumschwimmverfahren durchschnittlich weniger als 1 *kg* Öl/*t* Erz (trockene Aufgabe) benötigt wird, daß vielfach sogar der gesamte Ölverbrauch/*t* Erz auf 0,2 bis 0,3 *kg* heruntergeht. Einige allgemeine Erfahrungen über Menge und Art der zum Schwimmen erforderlichen Öle sind die folgenden: je mehr sammelndes Öl benutzt wird — im Verhältnis zum Schaumbildner — desto reiner werden die Berge, desto niedriger aber auch die Konzentrate; je mehr Schaumbildner benutzt werden — im Verhältnis zum sammelnden Öl —, desto reiner werden die Konzentrate, desto reicher aber auch die Berge. Andererseits wieder trägt ein Überschuß an Schaumbildnern auch Berge, schafft also bei unreinen Bergen auch unreine Konzentrate. Je dünner die Trübe ist, desto mehr schäumendes Öl muß im Verhältnis zum sammelnden Öl vorhanden sein und entsprechend umgekehrt desto mehr Sammler, je dicker die Trübe ist. Die Verdickung der Trübe ist jedoch, wie bei der Besprechung der Zerkleinerung und Verdickung schon erwähnt wurde, begrenzt, derart, daß sie nicht dicker sein darf, als daß die einzelnen beladenen Bläschen noch verhältnismäßig unbehindert aufsteigen können. Eine Ausnahme macht die Verarbeitung feinster Schlämme; diese müssen dünn verarbeitet werden und erfordern insgesamt mehr Sammler und Schaumbildner. Die Menge der zu hebenden Bestandteile, ob 3—5% oder 25%, hat nach den bisherigen Erfahrungen keinen Einfluß auf die Menge des Gesamtölverbrauchs. Zu erwähnen ist jedoch, daß bei erhöhter Luftzuführung ebenso wie bei feinster Verteilung der Luft die Menge des Schaumbildners im Vergleich zum Sammler erhöht werden muß. Typische Vertreter der beiden Ölgruppen sind: Steinkohlen-, Wassergas-, Braunkohlen- und Holzteer als Sammler, Kiefernöl (Terpentinöl) und pine oil als Schaumbildner. Von den Teeren wirkt der Holzteer meist am besten, ist aber auch am teuersten; man benutzt daher meist die billigeren Teere und versetzt sie gegebenenfalls mit Teerölen oder Rohkreosoten. Man kann sogar mit Teer allein in manchen Fällen arbeiten; dies erfordert aber eine außerordentlich starke Durchmischung der Trübe, was wiederum kostspielig wird. Ein Überschuß an Teer wirkt immer schädlich. Als Sammler gilt ferner das früher häufig benutzte Rohkreosot, welches jedoch so viel schäumende Eigenschaften aufweist, daß es allein als Sammler und Schäumer benutzt werden kann. Das Rohkreosot ist in den meisten Fällen durch die Teeröle vom Steinkohlen-, Braunkohlen- und Holzteer ersetzt worden. Ähnlich wirken Heizöl und Rohpetroleum[1]. Als Schaumbildner wird in der Hauptsache Kiefernöl benutzt. Da es im Vergleich zu den anderen Ölen unverhältnismäßig teuer ist, hat man mit Erfolg versucht, es teilweise durch Kreosot und Teeröle zu ersetzen. Als ein Öl mit besonderen Eigenschaften sei Rohkresol (Kresylsäure) erwähnt. Dieses fast vollkommen wasserlösliche Öl ist bekannt als gutes Gegenmittel für die immer schädlich wirkenden Ölemulsionen. Aufgeführt sei noch das vorübergehend viel benutzte Eucalyptusöl, welches heute nur noch in einzelnen Gegenden als Schaumbildner in Verbindung mit Petroleum und Kohlenteer Verwendung findet.

Welche Mengen an Zusatzmitteln und Ölen verbraucht werden, zeigt die nachstehende Tabelle:

Öl- und Zusatzmittelverbrauch in den Vereinigten Staaten im Jahre 1925.

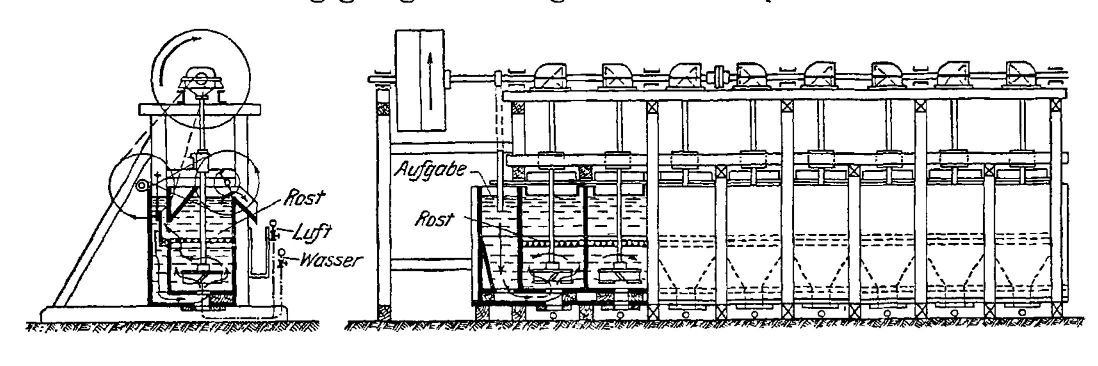
	t
Pine Oil	1 925,55
Xanthat	1 813,50
Kalk	975,15
Raffinierte Kohlenteeröle	2 033,10
Wiedergewonnene Öle	4 362,75
Rohöle	189,45
Hartholzkreosot	2 162,70
Übertrag	13 462,20

[1] Englisch petrol = deutsch Benzin; englisch parafin oil = deutsch Petroleum; englisch parafin wax = deutsch Paraffin.

Übertrag . . .	13 462,20
Schwefelsäure	18 012,60
o-Toluidin und Thiocarbanilid	37,35
Rohkresol	94,50
Natrium- und Bariumsulfid und Calciumpolysulfid	2 489,40
Natriumsilicat	130,95
Tarol (?)	3,60
Soda, calcinierte	705,15
Aldol (?)	4,05
Kupfersulfat	694,80
T-T-Mischung (80% o-Toluidin, 20% Thiocarbanilid)	147,15
Natriumsulfid	26,10
X-Y-Mischung (Xylidin und α-Naphthylamin)	9,–
Zinksulfat	470,25
Cyanid	119,70
Verschiedenes	343,35
	36 750,15

Darnach wurden in den Vereinigten Staaten im Jahre 1925 durch Flotation 45,5 Million. *t* Erze verarbeitet und 2,8 Million. *t* Konzentrate daraus gewonnen, bei einem Konzentrationsverhältnis von 16,3 : 1. Im Vergleich hierzu sei angeführt, daß im gleichen Jahr insgesamt – also einschließlich Flotation – 59,4 Million. *t* Erze aufbereitet wurden; außer den 2,8 Million. *t* durch Flotation gewonnenen Konzentraten wurden durch andere Aufbereitungsverfahren nur 2,1 Million. *t* erzeugt. Diese Zahlen deuten darauf hin, daß der Flotation außer Roherz große Mengen Mittelprodukte von anderen Aufbereitungsverfahren zugeführt worden sind.

Ist die Aufgabe in geeigneter Form zerkleinert, eingedickt, mit den geeigneten Zusatzmitteln, Ölen und Luft versehen, dann genügt eine gründliche Durchmischung, um das eigentliche Schwimmverfahren einzuleiten. Durch welche Mittel die Mischung herbeigeführt wird, ist grundsätzlich gleich. Praktisch erreicht man sie durch in den Schwimmapparaten eingebaute horizontale oder vertikale Rührwerke oder durch Einführung genügender Mengen schwachkomprimierter Luft.



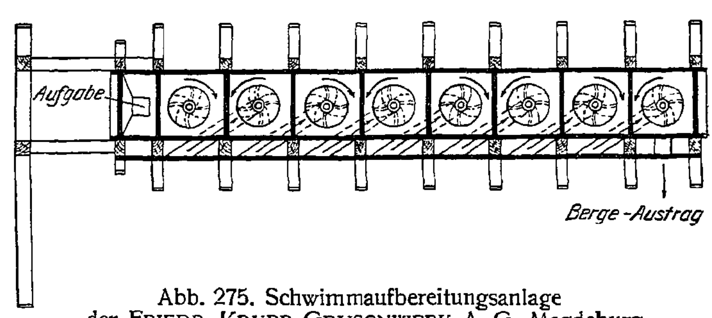


Abb. 275. Schwimmaufbereitungsanlage der FRIEDR. KRUPP GRUSONWERK A.-G, Magdeburg.

Über die Führung der Trübe in den Schwimmapparaten selbst und die Nachbehandlung der Produkte sind einige Gesichtspunkte maßgebend, die kurz angedeutet werden sollen. Im einfachsten Fall – die Aufgabe: ein leicht schwimmbares Erz und Berge, auf eine genügende Korngröße zerkleinert – genügt die Zurückführung der erzeugten Zwischenprodukte zur Aufgabe. Ist man aus irgend einem Grunde jedoch gezwungen, gröberes, schwer zu hebendes, noch verwachsenes Korn mit zur Schwimmaufgabe zu führen, dann wird man 2 Zwischenprodukte entnehmen: ein erstes, bestehend aus feinem Erz und Bergen, welches zurück zur Aufgabe geführt

wird, und ein zweites, in einem zäheren Schaum gewonnenes Mittelprodukt, das zur Mühle bzw. in den Klassierer der Mühle zurückgehoben wird. In den Fällen, wo die Konzentrate besonders hoch angereichert werden müssen, empfiehlt es sich, das zuerst gewonnene Konzentrat noch einmal zu schwimmen und dabei im Metallgehalt zu erhöhen; die abfließenden Abgänge von diesem Nachschwimmen werden der Aufgabe des Rohguts — gegebenenfalls auch dem Klassierer der Mühle — wieder zugeführt. Die aus der Schwimmaufbereitung gewonnenen Konzentrate müssen weiterbehandelt werden, um sie in eine zum mindesten stichfeste Form zu bringen. Bei einigen gröberen Schwimmkonzentraten genügt ein Absitzenlassen in genügend großen Becken mit eingebauten Tauchbrettern, um den Schaum zurückzuhalten; diese Art der Entwässerung ist zwar billig, entwässert jedoch in den meisten Fällen, vor allem bei feinerem Gut, nicht unter 30% Feuchtigkeit und erfordert verhältnismäßig viel Handarbeit. Entsprechend an Platz und die Handarbeit ganz sparen Eindicker (Abb. 262); jedoch kann auch in ihnen meist nicht unter 30% entwässert werden. Es empfiehlt sich, den Überlauf der Eindicker in die Anlage zurückzuführen, um Metallverluste zu vermeiden. Für leicht absetzbares Gut können Stauchkästen verwendet werden; je nach der Korngrößenzusammensetzung der Schwimmkonzentrate entwässern sie bis auf etwa 15%, haben aber den Nachteil, daß das feinste, sich nicht absetzende Gut nachbehandelt werden muß. Die beste Entwässerung, teilweise auf unter 10% Feuchtigkeit, mit den geringsten Verlusten erreicht man durch kontinuierlich arbeitende Saugfilter (s. Filter). Diese haben als einzigen Nachteil die im Vergleich zu den anderen Entwässerungsvorrichtungen verhältnismäßig hohen Anlage- und Betriebskosten. In den meisten Fällen ist es außerdem erforderlich, die Berge zu entwässern, sei es, um sie in geeigneter Form auf die Halde schaffen zu können, oder um das Wasser zurückzugewinnen. Diese Entwässerung geschieht fast ausschließlich in Klärteichen oder Eindickern (Abb. 263).

Die Frage, wann ein Schwimmverfahren anzuwenden ist, bzw. wo es in den schon bestehenden Aufbereitungsgang vorteilhaft eingeschaltet wird, ist als in dem letzten Jahrzehnt durch die Praxis entschieden anzusehen. In Frage kommt die Schwimmaufbereitung in der Hauptsache bisher für folgende Erze: Bleiglanz und Weißbleierz; Kupferglanz, Kupferkies, Buntkupferkies, Malachit und Azurit; Silberglanz, Rotgüldigerz und Fahlerze; Pentlandit, Magnetkies (nickelhaltig); Schwefelkies, Spateisenstein und Eisenglanz; Arsenkies und Arsenikalkies, Antimonglanz, Molybdänglanz, Zinnkies, einige Arsenide, Gold in Kiesen und Graphit. Dort, wo derartige Erze im Fördergut grobverwachsen vorkommen und sich naßmechanisch oder magnetisch gut verarbeiten lassen, wird man immer die Mengen, die auf diese Weise zu erfassen sind, als mehr oder weniger grobes Korn gewinnen. Dabei kann man je nach den vorliegenden Verhältnissen mit der Setzarbeit heruntergehen bis auf etwa $^1/_2$ *mm*. Die Frage, ob man nun das Gut unter $^1/_2$ *mm* unmittelbar auf Schwimmfeinheit vermahlen oder erst noch auf Herde (Abb. 269) geben soll, wird verschieden beantwortet. Gegen die Einschaltung von Herden spricht der hohe Wasserbedarf der Herde, der immer größere Eindickanlagen erfordert, um die Zwischenprodukte der Herde für die Schwimmaufbereitung vorzubereiten. Für die Einschaltung der Herde spricht die Möglichkeit, gröbere und meistens leichter entwässerungsfähige Produkte zu erhalten. Gelingt es allerdings nicht, bei der Herdarbeit genügend arme Berge abzustoßen, dann ist die Zwischenschaltung von Herden zwischen Setzmaschine und Schwimmaufbereitung nur dann noch zu verantworten, wenn durch die etwas gröberen Herdkonzentrate ein höherer Verkaufspreis erzielt wird als durch die feineren Schwimmkonzentrate, wobei bei letzteren zu berücksichtigen ist, daß sie entwässert bzw. getrocknet werden müssen. Auf jeden Fall wird man jedoch in einer neuzeitlichen Anlage all die Produkte einer Schwimmanlage zuführen, die naßmechanisch oder magnetisch nicht oder nur schwer bzw. mit großem Verlust zu behandeln sind. Dies sind die feinsten Schlämme, die ver-

wachsenen Produkte der Herdwäsche und bis zu einem bestimmten Grad die der Setzwäsche. Man wird es auf jeden Fall vermeiden, z. B. in einer Anlage, die Bleiglanz, Zinkblende und Schwefelkies verarbeitet, die Zinkblende-Schwefelkies-Zwischenprodukte so lange immer wieder zurückzuführen, bis die einzelnen Körnchen sich für ein Produkt entschieden haben, d. h. praktisch zum mindesten in vielen Fällen, bis sie für die Gewinnung verlorengegangen sind.

Zusammenstellung der in Deutschland erteilten Schwimmaufbereitungs- (Apparate- und Verfahren-) Patente. Sie sind angegeben nach der Reihenfolge der Erteilung der Patentnummer. Die inzwischen erloschenen Patente sind eingeklammert.

Patentnummer	Patentnummer	Patentnummer	Patentnummer
(42)	(255 531)	322 087	(376 704)
(39369)	(259 424)	(322 886)	379 403
(82722)	(263 751)	(326 405)	383 766
(123 515)	(268 326)	328 031	387 835
(133 098)	(269 651)	331 687	387 881
(145 790)	(270 480)	336 771	391 851
(149 136)	271 115	(338 144)	392 121
(154 516)	(272 919)	(338 655)	392 240
(161 300)	(273 266)	338 656	392 241
(163 750)	(274 002)	338 845	393 534
(164 605)	(274 336)	(340 358)	394 193
(166 469)	(274 530)	(340 869)	395 950
(168 401)	276 893	342 401	398 058
(174 843)	(277 847)	345 242	(398 307)
(190 615)	(282 131)	345 243	405 957
(198 576)	(283 921)	347 240	406 061
(204 594)	(284 536)	347 464	406 524
(205 146)	(284 666)	(347 749)	408 497
(218 771)	(285 229)	347 750	409 899
(222 089)	(286 988)	353 724	412 908
(225 809)	(287 831)	353 725	413 643
226 096	288 390	353 726	414 486
(227 431)	(288 462)	355 224	414 175
(229 672)	294 519	355 978	(416 284)
(237 270)	(296 936)	(356 503)	416 530
(238 239)	(297 842)	(356 814)	417 812
240 607	(299 372)	(356 815)	423 381
(241 950)	(307 309)	(360 807)	423 382
(243 159)	308 063	361 595	425 415
(243 160)	(309 088)	361 596	426 431
244 445	(309 859)	361 597	427 649
244 490	(311 196)	(363 816)	432 355
(244 609)	311 586	364 508	435 890
(245 606)	(321 159)	(372 243)	442 642
(250 039)	321 160	(375 293)	

Hilfsapparate. Um die beschriebenen Maschinen und Apparate im einzelnen und in Verbindung miteinander als Glieder der Gesamtaufbereitung gleichmäßig zu beschicken und nach Möglichkeit gut auszunutzen, sind verschiedene Vorkehrungen zu treffen und Hilfsapparate einzuführen, die hier kurz angedeutet werden sollen. Wichtig ist vor allem, daß zwischen Grube und Aufbereitung für die Bunkerung genügend großer Haufwerksmengen gesorgt wird. Man erreicht hierdurch eine der Menge nach annähernd gleichbleibende Beschickung der Aufbereitung, da man von den Schwankungen in den Fördermengen während der einzelnen Stunden und kleinen Störungen in der Grube unabhängig wird; ferner hat man es in der Hand, dem Gehalt und der Beschaffenheit nach das Aufgabegut einigermaßen gleichmäßig zu halten, dadurch, daß man verschiedenartige Erze getrennt stürzt und in dem entsprechenden Mischungsverhältnis für die Aufbereitung abzieht. Daß je nach den örtlichen Verhältnissen für die gewonnenen Produkte mehr oder weniger große Bunker (Taschen) geschaffen werden müssen, ist selbstverständlich. In der Aufbereitung selbst kommen kleinere Bunker für einige weiter zu behandelnde Produkte — z. B. für gröbere Zwischenprodukte, die durch

Aufzüge gehoben werden müssen — und besonders für die Zerkleinerungsmaschinen — mit Ausnahme der Naßrohrmühlen — in Frage. Zum gleichmäßigen Abzug aus den Bunkern bzw. zur gleichmäßigen Aufgabe aus den Bunkern in die folgenden Maschinen sind je nach der Höhe des stündlichen Durchsatzes und je nach den Korngrößen verschiedene Aufgabevorrichtungen im Gebrauch: unter anderem Speisevorrichtungen mit Schubwagen, Stoßschuh, Schüttelschuh oder Pendel, Speisevorrichtungen mit Drehteller und solche mit Walzen. Wenn man sich auch bemüht, den Transport zwischen den einzelnen Apparaten so weit wie möglich selbsttätig, ohne Kraftaufwand, in geneigten Rinnen, gegebenenfalls unter „Transport"-Wasserzugabe, vor sich gehen zu lassen, so müssen doch zum Rückheben vieler Produkte Hebevorrichtungen eingebaut werden. Da diese meist viel Kraft gebrauchen, dazu noch „unproduktiv" sind, außerdem Platz beanspruchen und in vielen Fällen erhebliche Unterhaltungskosten verursachen, ferner bei Störungen einzelne Abteilungen bzw. die ganze Aufbereitung stillegen, ist man immer bemüht, derartige Hebevorrichtungen auf ein Mindestmaß zu beschränken und nur die betriebssichersten zu verwenden. Je nach der Korngröße, dem Wassergehalt, vorhandenen Raum, der Menge und Beschaffenheit des Guts und der in Frage kommenden Höhe verwendet man Aufzüge, Becherwerke, Förderbänder bzw. Rinnen, Heberäder, Pumpen und Schnecken; zum söhligen Transport werden Hunde oder Einschienen-Hängebahnen benutzt, besonders für Bergetransport. Der Grundsatz, möglichst wenig Zwischenhebevorrichtungen, wird dann allerdings durchbrochen, wenn die Anordnung der einzelnen Maschinen unübersichtlich wird und eine erhöhte Anzahl von Bedienungsleuten erfordern würde; zum Teil auch dadurch, daß es sich empfiehlt, den Antrieb einer Aufbereitungsanlage in Gruppenantriebe zu unterteilen, derart, daß nur gleichartige Maschinen von einer Antriebswelle aus getrieben werden und nicht z. B. ungleichmäßig belastete, von der Umdrehungszahl weniger abhängige Maschinen mit gleichmäßig belasteten, von der Umdrehungszahl stärker abhängigen zusammenhängen. Ein weiterer wesentlicher Punkt in Erzaufbereitungen ist die Wasserfrage. Dem trocknen bzw. feuchten Fördergut wird im Laufe des Aufbereitungsverfahrens so viel Wasser zugesetzt — je nach den örtlichen Verhältnissen beträgt die erforderliche Frischwassermenge 0,5—4 m^3 je 1 t Aufgabe —, daß meist die zur Verfügung stehenden Frischwassermengen hierfür nicht ausreichen würden; außerdem sollen die Fertigprodukte auch möglichst wasserfrei sein. Die Wasserentziehung läßt sich bei körnigem Gut verhältnismäßig leicht in Entwässerungstaschen durchführen; sandige Produkte und ein Teil der Schlämme lassen sich durch Stauchen entwässern; feinste Schlämme, wie auch viele Schwimmaufbereitungsprodukte sind auch hierfür zu fein; sie müssen gefiltert bzw. unter Wärmezuführung getrocknet werden. Für die Berge gilt dies entsprechend; gröbere Berge lassen sich leicht entwässern, feine dagegen schwer. Letztere werden in Eindicker, Klärbecken und Teiche geführt, wo sie sich gegebenenfalls, unterstützt durch sedimentationsbeschleunigende Mittel, absetzen sollen. Das geklärte Wasser von den einzelnen Produkten und von den Bergen wird überall dort, wo die Frischwassermengen nicht ausreichen, zurückgepumpt und in der Aufbereitung dort verwendet, wo es nicht auf völlig klares Wasser ankommt, z. B. für Siebtrommeln und Zerkleinerungsmaschinen.

Wirtschaftlichkeit der Aufbereitung, Abhängigkeit der Einstellung einer Aufbereitungsanlage von dem jeweiligen Stand des Hüttenverfahrens bzw. von den Verkaufsformeln. Wie im Eingang gezeigt wurde, hängt der Entwurf und Bau einer Aufbereitungsanlage von einer Reihe von Voraussetzungen ab, die unbedingt beachtet werden müssen, wenn die Grundbedingungen für den gewünschten Erfolg gegeben sein sollen. Da nun in den seltensten Fällen der Betrieb laufend gleichmäßig geführt werden kann, vielmehr mit Änderungen im Erzgehalt, Verschiebungen im Gehalt der Metalle untereinander, Änderungen

in der Art der Verwachsungen u. a. gerechnet werden muß, gegebenenfalls auch mit einer Änderung des Hüttenverfahrens bzw. Änderung der Metallpreise, sollen nachstehend einige der wesentlichsten Gesichtspunkte, die für derartige Änderungen maßgebend sind, kurz angeführt werden. Verarbeitet eine Aufbereitung Bleiglanz-Zinkblende-Erze, dann wird das gewonnene Bleierz immer Zinkblende, das Zinkerz immer Bleiglanz enthalten, obwohl man in den meisten Fällen mit allen Mitteln darauf hinarbeitet, den Bleiglanzgehalt in der Zinkblende und den Zinkblendegehalt im Bleiglanz so niedrig wie möglich zu halten. Einige Prozent Zinkblende im Bleiglanz bzw. Bleiglanz in der Zinkblende werden von der Hütte nicht bezahlt; sie sind als verloren zu betrachten und für die Aufbereitung genau so anzusehen, als wenn diese Prozente mit den Bergen auf die Halde gehen würden. In einigen Fällen sogar bedeutet ein Gehalt von einigen Prozent Bleiglanz in der Zinkblende nicht nur den Verlust dieses Metalls, sondern gleichzeitig noch einen Strafabzug von einigen Einheiten des Zinks. Es ist daher bei einer Aufbereitung, die z. B. Bleiglanz-Zinkblende-Erze verarbeitet, nicht der Hauptwert darauf zu legen, das höchste Gesamtausbringen an Blei + Zink zu erzielen, sondern vielmehr den höchsten Verkaufswert der einzelnen Produkte, der häufig nicht mit höchstem Gesamtausbringen identisch ist. Auch ist je nach dem Wert der Metalle immer zu überlegen, welches der beiden Metalle in dem anderen bei dem geringsten Verkaufsverlust verlorengegeben werden darf. Als weiterer, besonders wesentlicher Punkt kommt noch die Abstimmung von Ausbringen und Anreicherung aufeinander in Frage. Es gibt Fälle, wo Zinkblendegruben nur dann wirtschaftlich betrieben werden können, wenn die Anreicherung auf mindestens 50% Zink gebracht wird, z. B. im Ausland, wo die Aufbereitungsprodukte vor der Verschiffung mit hohen Transportkosten schon vorbelastet sind; in solchen Fällen spielt das Ausbringen gegenüber der Anreicherung die geringere Rolle. Andererseits gibt es Fälle, wo nur das höchste Ausbringen einen wirtschaftlichen Betrieb noch gewährleistet und dabei die Höhe der Anreicherung weniger bedeutungsvoll ist. Berücksichtigt man noch, daß schwankende Metallpreise hinzukommen können, dann ist es vollkommen klar, daß eine Aufbereitungsanlage kein starres unbewegliches Gebilde sein darf, sondern in der Hand des Leiters jederzeit beweglich und den wechselnden Anforderungen anpassungsfähig sein muß. Es sind dies die wesentlichsten Gründe, die es bisher verhindert haben, einen vollkommen zuverlässigen Vergleichsmaßstab für die Zweckmäßigkeit einer Aufbereitungsanlage und die Güte der Art der Betriebsführung festzulegen. Aus welchen Gründen in der Hauptsache der Wert der gewonnenen Konzentrate durch Beimengungen fremder Metalle bzw. Bergebestandteile sich verschiebt, sei nachstehend an einigen Beispielen kurz angegeben: Hat man eine Zinkblende gewonnen, die mehrere Prozent Bleiglanz enthält, dann wird durch den Bleigehalt der Muffelverbrauch erhöht; die Verarbeitungskosten des Zinks werden also höher, und der Wert für die Einheit des gewonnenen Zinkproduktes sinkt. Das Blei geht beim Schmelzen des Zinks in die Räumasche und verlohnt nur dann eine Rückgewinnung, wenn es in größeren Mengen vorhanden, vor allem, wenn es silberhaltig ist. Gekennzeichnet wird der Einfluß einiger Prozent Blei auf das Zinkschmelzen durch die allgemeine Verkaufsformel[1]

$$V = \frac{P\,(T-8)}{100} + \frac{p\,(t-8)}{200} - x$$

Hiernach werden weniger als 8 Einheiten Blei im Zink überhaupt nicht und bei Zinkerzen mit mehr als 8 Einheiten Blei die über 8% liegenden Mengen nur zur Hälfte bezahlt. Hat man einen aufbereiteten Bleiglanz mit wenigen Prozent Zink,

[1] Es bedeutet: V = Wert je 1 *t* Konzentrat, P = Metallpreis je 1 *t* Zink (Börsennotierung), p = Metallpreis je 1 *t* Blei (Börsennotierung), T = Prozentgehalt des Konzentrats an Zink, t = Prozentgehalt des Konzentrats an Blei, x = Hüttenabzug (etwa 8–13%).

dann geht das Zink in die Schlacke und mit dieser in der Regel verloren; bei höherem Zinkgehalt muß sogar Eisen in erhöhter Menge zur Lösung des Zinkoxyds in der Schlacke zugeschlagen werden. Eine nachträgliche Gewinnung des Zinks aus der Schlacke als Zinkoxyd verlohnt sich nur, wenn es in Gehalten von über 10% in der Schlacke vorhanden ist. Man ersieht schon hieraus, daß bei reinen Zink-Blei-Erzen Anreicherungen auf bestimmte Metallgehalte allein nicht genügen, daß vielmehr die Beimengungen von dem einen Metall in dem anderen zum mindesten ebenso zu berücksichtigen sind und die Anlage bei entsprechenden Schwankungen im Erzgehalt bzw. bei Verschiebungen der Metallgehalte untereinander umzustellen ist, wenn die höchsten Verkaufswerte erzielt werden sollen. Hierzu kommt noch, daß häufig die Blei-Zink-Erze nicht rein gefördert werden, sondern mit anderen Metallen, wenn auch nur in geringen Mengen zusammen. Ob diese fremden Metalle, weil sie die Weiterverarbeitung beeinflussen, besonders sorgfältig im Aufbereitungsgang herausgeholt werden müssen — gegebenenfalls durch die meist teure Handklaubung — oder in den Konzentraten verbleiben können, mögen für Blei- und Zinkerze folgende kurze Angaben erläutern. Werden zusammen mit Bleierzen Gold- und Silberze mitgefördert, dann können diese unbedenklich mit im Bleikonzentrat gewonnen werden. Gold und Silber lassen sich hüttenmännisch gut aus dem Blei gewinnen, und die gold- und silberhaltigen Bleikonzentrate werden entsprechend gut bezahlt.

Ähnliches gilt für Kupfererze in Bleierzen, jedoch unter der Voraussetzung, daß die Menge der Kupfererze im Vergleich zu den Bleierzen so gering ist, daß eine getrennte Gewinnung in der Aufbereitung nicht lohnender wäre. Bleibt das Kupfererz im Bleierz, dann wird hüttenmännisch das Kupfer im Stein beim Bleischachtofen gewonnen. Dem nicht ungünstigen Verhalten von Gold, Silber und Kupfer in Bleierzen steht als weniger günstiges Beispiel das Verhalten von Arsen- und Antimonerzen in Bleierzen gegenüber. Kleinere Mengen von Arsen und Antimon gehen bei der Verhüttung in das Blei hinein und müssen aus dem Werkblei besonders gewonnen werden; größere Mengen geben im Schachtofen eine Speise, die eine besondere Aufarbeitung erforderlich macht. Schwefelkies und Spateisenstein im Bleikonzentrat wirken in gewissen Mengen auf die Weiterverarbeitung günstig, da im Bleischachtofen fast immer ein Eisenzuschlag gebraucht wird und man diesen Eisenzuschlag spart, wenn die benötigten Mengen Eisen an sich schon im Konzentrat enthalten sind. Im vorliegenden Fall würde man die Bleierze nicht auf den meist üblichen hohen Bleigehalt anzureichern brauchen, sondern sich unbedenklich mit einem niedrigeren begnügen können.

Zu den Produkten, die die Weiterverarbeitung der Konzentrate beeinflussen, gehören außer den Metallen als fremde Beimengungen auch die in den Konzentraten immer verbleibenden Bergebestandteile. So ist z. B. Quarz in Bleikonzentraten nur bis zu einem gewissen Grade günstig, nur so weit nämlich, als man sonst dem Bleikonzentrat Sand zusetzen müßte bzw. man gleichzeitig stark kalk- oder eisenhaltige Erze mitverarbeitet, um die Schlacke des Bleischachtofens leichtflüssig zu machen. Dasselbe gilt für Kalkspat in Bleiglanzkonzentraten; Schwerspat dagegen wirkt in größeren Mengen ungünstig, da er eine schlechtfließende Schlacke verursachen würde. Dieselben Beimengungen von fremden Metallen und Bergen verhalten sich bei Zinkerzen wesentlich anders. Sind Gold und Silber im Zinkkonzentrat, dann muß an die Verhüttung des Zinks ein besonderes Verfahren für die Aufarbeitung der Räumaschen angeschlossen werden; s. bleihaltige Räumaschen. Kupfer in den Zinkkonzentraten ist meist verloren, es sei denn, daß es sich lohnt, die Räumasche nachträglich auf Kupfer und Blei zu verschmelzen. Arsen und Antimon wirken ungünstig, gehen verloren und vermindern das Zinkausbringen. Schwefelkies wirkt ebenfalls ungünstig, da er die Zinkmuffeln anfrißt. Quarz im Zinkblendekonzentrat ohne gleichzeitigen Eisengehalt schadet nichts in der Muffel; mit Eisen zusammen erzeugt er eine dünnflüssige Schlacke und wirkt dement-

sprechend angreifend auf die Muffeln. Kalkspat wirkt bei der Zinkblenderöstung fördernd auf die Blendezersetzung und gleichzeitig erhöhend auf den Schmelzpunkt in der Muffel, wenn nur wenig Quarz vorhanden ist. Man sieht also, daß nicht nur Ausbringen[1] und Anreicherung[2] für den richtigen Betrieb einer Aufbereitung zu berücksichtigen sind, sondern teilweise sogar mindestens ebensosehr die Menge und Art der Beimengungen von fremden Metallen und von Bergebestandteilen. Ganz allgemein kann man sagen, daß Beimengungen, die die Weiterverarbeitung der Konzentrate nicht stören, in diesen verbleiben können, wodurch im allgemeinen bei zwar erniedrigter Anreicherung das Ausbringen erhöht und damit die Wirtschaftlichkeit verbessert wird.

Literatur: C. BRUCHHOLD, Der Flotationsprozeß. Berlin 1927. — JOSEF FINKEY, Die wissenschaftlichen Grundlagen der nassen Erzaufbereitung. (Aus dem ungarischen Manuskript übersetzt von Johann Pocsubay.) Sopron, Ungarn 1924. — JUNGEBOLDT und ESCHENBRUCH, Die Kohlenaufbereitung. Essen 1915. — C. RATEL, Préparation mécanique des minerals. Mit 2 Tafeln. Paris 1908. — B. H. RICHARDS, Ore dressing. 4 Bände. 2. Aufl. New York 1908 und 1909. — SCHENNEN und JÜNGST, Lehrbuch der Erz- und Steinkohlenaufbereitung. Essen 1913. — EMIL TREPTOW, Grundzüge der Bergbaukunde einschließlich Aufbereitung und Brikettieren. II. Aufbereitung und Brikettieren. Wien 1925. — P. VAGELER, Die Schwimmaufbereitung der Erze. Dresden und Leipzig 1921. — S. J. A. TRUSCOTT, Text-Book of Ore Dressing. London 1923. *Schranz.*

Aulin (*Boehringer*), Schwefelpräparat mit 52% *S*, ist Bis-äthylxanthogen $(C_2H_5 \cdot O \cdot CS \cdot S\text{-})_2$, hergestellt und gereinigt gemäß *D. R. P.* 437 752 durch Behandeln von äthylxanthogensaurem Kalium mit Chlor und Luft bei niederer Temperatur. In 10%iger Lösung in Vaselinöl unter Zusatz von etwas Tetralin als Antiparasiticum gegen Räude u. s. w. bei Haustieren sowie gegen Krätze, Kopfläuse u. s. w. *Dohrn.*

Auracin G (*I. G.*) ist ameisensaures Diaminodimethylacridin (GEORGIEVICS, Lehrbuch der Farbenchemie, 5. Aufl. S. 305). Die Darstellung nach *D. R. P.* 52324 verläuft in 2 Stufen (*Friedländer* 2, 109):

[Strukturformel: H_2N, H_3C / N, CH / NH_2, CH_3]

1. 3 *kg* Formaldehyd werden mit 26 *kg* m-Toluylendiamin und 10 *kg* Schwefelsäure in etwa 400 *l* Wasser zusammengebracht. Es scheiden sich etwa 35 *kg* Tetraamino-ditolylmethan in glänzenden Nadeln ab. 2. Diese werden mit 90 *kg* *konz.* Salzsäure und 270 *kg* Wasser im Autoklaven mehrere Stunden auf 150° erhitzt. Ammoniak wird abgespalten, und es entsteht das Diamino-dimethyl-hydroacridin, das mit Eisenchlorid zum Farbstoff oxydiert wird (F. ULLMANN, *B.* **33**, 905 [1900]; **34**, 4308 [1901]).

Gelbes Pulver, löslich in Wasser und Alkohol, färbt auf tannierter Baumwolle sowie auf Seide ein grünliches Gelb. Hitzebeständiger als Auramin. Seine Hauptverwendung ist im Buntätzdruck mit Hydrosulfit oder Zinnsalz. Seine Färbungen lassen sich mit Chlorat weiß ätzen. *Ristenpart.*

Auramin O, II (*Ciba, Geigy, I. G., Sandoz*) ist ein gleichzeitig von CARO

[Strukturformel: $(CH_3)_2N$—C$_6$H$_4$—C(=NH·HCl)—C$_6$H$_4$—$N(CH_3)_2$]

---

[1] Die Höhe des praktisch unter wirtschaftlichen Verhältnissen erreichbaren Ausbringens ist, wie sich aus dem Vorstehenden ergibt, außerordentlich schwankend. Die höchsten Ausbringen — von über 95% — werden bei der Diamantaufbereitung und gelegentlich auch bei der Goldaufbereitung erzielt; dann folgen Golderze, bei denen Ausbringen von über 90% häufig erreicht werden. Silber wird im allgemeinen schon weniger ausgebracht; Ausbringen von 80% sind bei gemischten Blei-Zink-Erzen schon als gut zu bezeichnen; selbst Ausbringen von 60% gewährleisten bei verschiedenen Erzen noch einen wirtschaftlichen Erfolg. Zu berücksichtigen bleibt bei dem Vergleich über die Höhe des Ausbringens immer die Höhe des Gehalts im Aufgabegut; meist — nicht immer — ist es leichter, aus einem höherprozentigen Aufgabegut ein hohes Ausbringen zu erzielen als aus einem ärmeren.

[2] Als Anhaltswerte über die meist geforderte Höhe der Anreicherung mögen die folgenden dienen: Bleiglanz 60—80% *Pb*; Zinkblende 35—60% *Zn*; Kupferkies 10—27% *Cu*; Spateisenstein 32—36% *Fe*; Weichmanganerz 80—98% MnO_2; Chromeisenstein 50—56% Cr_2O_3; Arsenkies 30—35% *As*; Arsenikalkies 40—44% *As*; Antimonglanz etwa 40% *Sb*; Wolframit 60—70% WO_3; Scheelit 70—75% WO_3; Zinnstein 60—70% *Sn*; Molybdänglanz 80—95% MoS_2; Wismutglanz und Wismutocker 5—15% *Bi*; Zinnober 20—50% *Hg*; Schwefelkies 45—50% *S*; Phosphorite 20—25% P_2O_5; Flußspat 75—98% CaF_2; Schwerspat 85—96% $BaSO_4$; Golderze werden meist entsprechend dem Kiesgehalt angereichert; Silbererze entsprechend dem Silbergehalt der Fahlerze bzw. der anderen Silberträger.

und KERN entdeckter basischer Diphenylmethanfarbstoff, das Chlorhydrat des Tetramethyldiaminobenzophenonimids, dargestellt nach *D. R. P.* 29060 [1884] (*BASF*) durch Erhitzen von Tetramethyldiaminobenzophenon mit Salmiak und Zinkchlorid (je gleiche Teile) auf 150—160° (*Friedländer* **1**, 99; Ausführungsbeispiel: *Möhlau-Bucherer* **1926**, 173). Eine neuere Darstellungsweise rührt von SANDMEYER her: man führt nach *D. R. P.* 53614 [1889] (*Geigy*) Tetramethyldiaminodiphenylmethan durch Erhitzen mit Schwefel in Tetramethyldiaminothiobenzophenon und dieses durch Durchleiten trockenen Ammoniakgases bei $^1/_4$ *Atm.* Druck unter Steigerung der Temperatur auf 180° in die Auraminbase über (*Friedländer* **2**, 60; *Fierz* 166). Schwefelgelbes Pulver, in Wasser und Alkohol löslich, dient zur Herstellung eines reinen lebhaften Gelbs von mäßiger Echtheit auf tannierter Baumwolle und Seide. In der Buntätze gegen Hydrosulfit NF beständig. Als eitereinschränkendes Mittel in der Medizin unter der Bezeichnung „Pyoktaninum aureum" der Firma *Merck* gebraucht. Über 70° zersetzt sich der Farbstoff unter Rückbildung von Tetramethyldiaminobenzophenon und Ammoniak. Seine Stärke wird durch Hydrolyse mittels Salzsäure bei 90°, Abdestillieren und Titrieren des übergegangenen Ammoniaks bestimmt.

Auramin G (*Ciba, Geigy*), basischer Diphenylmethanfarbstoff, dargestellt nach

$$CH_3\cdot NH-,\ H_3C-C_6H_2-\underset{\underset{NH\cdot HCl}{\|}}{C}-C_6H_2-NH\cdot CH_3,\ -CH_3$$

D. R. P. 67478 [1892] (*BASF*) durch Erhitzen von symmetrischem Dimethyldiaminodi-o-tolylmethan (aus Monomethyl-o-toluidin und Formaldehyd) mit Schwefel und Ammoniak. Noch grüneres Gelb als das vorige bei gleichen Färbe- und Echtheitseigenschaften. *Ristenpart.*

Aurocollargol (*Heyden*) ist eine elektrokolloidale Gold-Silber-Lösung mit 0,05% *Ag*, 0,006% *Au*. Intravenös bei Infektionskrankheiten. *Dohrn.*

Auronalfarbstoffe (*I. G.*) sind Schwefelfarbstoffe, die durch Zusammenschmelzen bei höheren Temperaturen oder durch Verkochen von nitrierten Aminen und Phenolen, Aminophenolen, Diphenylaminderivaten und ähnlichen Körpern mit Schwefel oder Natriumsulfid oder beiden zusammen erhalten werden. Sie kommen in den Handel in Form von Pulvern, Pasten oder dicken Lösungen, sind aber nur dann in Wasser löslich, wenn sie gleichzeitig freies Schwefelalkali enthalten. Über ihre Konstitution läßt sich nur vermuten, daß die gelben und braunen Thiazol-, die blauen und schwarzen Thiazinabkömmlinge sind. Sie sind auf Grund ihrer großen Molekel kolloider Natur und färben die Baumwolle „substantiv", d. h. ohne Beize, an. Andererseits rückt sie ihr Verhalten, erst durch Zusatz eines Reduktionsmittels (wie Natriumsulfid, Hydrosulfit und Glucose) und Alkali in Lösung zu gehen, sich zu „verküpen", in nächste Nähe der Küpenfarbstoffe. Es wird aber fast ausschließlich Natriumsulfid zum Lösen und Färben verwendet. Da dieses Kupfer angreift, so löst und färbt man in Gefäßen aus Holz, Eisen, Hartblei und Nickel. Durch Nachbehandeln mit Metallsalzen, insbesondere Chrom- und Kupfersalzen, wird die Echtheit oft verbessert unter Verschiebung des Farbtones. Chromate erhöhen die Lebhaftigkeit der Farbe, ohne die Echtheit wesentlich zu verbessern. Kupferchromnachbehandlung trübt den Ton, erhöht aber die Lichtechtheit bedeutend. Nachoxydieren mit Wasserstoffsuperoxyd, Natriumsuperoxyd und Natriumperborat ist nur bei den blauen Marken beliebt, um die Farbe lebhafter zu gestalten. Lebhafter wird die Färbung auch durch Überfärben mit basischen Farbstoffen; für diese wirken die Schwefelfarbstoffe als starke Beizen; die Überfärbung wird daher leicht ungleich und, wo dies vermieden werden soll, greift man zu den substantiven Farbstoffen. Die Schwefelfarbstoffe sind nicht chlorecht, können daher mit

Chlorat geätzt werden. Da sie andererseits gegen Hydrosulfit beständig sind, so lassen sich Buntätzdrucke damit erzeugen. Sie selbst lassen sich, besonders in Form der Druckpasten, sowohl ätzalkalisch wie sodaalkalisch drucken und fixieren sich in luftfreiem, nicht zu feuchtem Dampf bei 100^0 in $\frac{1}{2}$—3′.

Im Handel sind folgende Marken:

Auronalblau 2 B, BT, D, G extra; -braun BG, GG; -grün 2 B, G; -orange R; -schwarz, dargestellt nach *D. R. P.* 98437 [1896] und 127 835 [1899] durch Verkochen von 1, 2, 4-Dinitrophenol mit Natriumpolysulfid (*Friedländer* 5, 459 und 6, 738; *Möhlau-Bucherer* 274, FIERZ, Farbenchemie S. 200; *D. R. P.* 208 377 und 218 517). Im Handel sind hauptsächlich die Marken 2 B extra, 4 G extra.

Auronalschwarzpaste NG extra ist besonders leicht löslich und dient in der Apparatfärberei. Die Marke 2 B wird dargestellt nach *D. R. P.* 140 610, 144 119 und 147 635 [1900/01] durch Verschmelzen von Dinitro-p-aminodiphenylamin (aus Dinitrochlorbenzol und p-Phenylendiamin) mit Natriumpolysulfid bei Gegenwart von Glycerin (*Friedländer* 6, 1320; 7, 492, 494).

Auronalschwarzbraun DG extra ist ausgiebig, leicht löslich und dient für ziemlich lichtechte Khaki- und Modetöne. *Ristenpart.*

Aurophenin O, I (*I. G.*), ist das 1886 von BENDER erfundene Chrysophenin,

$$C_2H_5O-C_6H_4-N{=}N-C_6H_3(SO_3Na)-CH{=}CH-C_6H_3(SO_3Na)-N{=}N-C_6H_4-OC_2H_5,$$

ein substantiver Disazofarbstoff, dargestellt durch Äthylierung von Brillantgelb nach *D. R. P.* 42 466 [1886]. Einer der licht-, chlor-, reib- und alkaliechtesten gelben Farbstoffe (*Friedländer* 2, 354) auf Baumwolle. In neutralem Bade mit Kochsalz gefärbt. Findet auch für Wolle und Seide Verwendung. *Ristenpart.*

Aurophos (*I. G.*), ist ein Natrium-Gold-Doppelsalz einer aminoarylphosphinigen Säure mit schwefliger Säure und einem Goldgehalt von 25%. Ampullen mit 0,001—0,1 *g* gegen Tuberkulose, Lupus. *Dohrn.*

Ausdehnung (thermisch). Bei technischen Messungen und an technischen Apparaten spielt die Ausdehnung fester Körper eine oft unerwünschte Rolle, wenn bei verschiedenen Temperaturen gearbeitet werden muß. Präzisionsmaßstäbe stellt man daher aus Invar (s. d., Eisen-Nickel-Legierung ohne merkliche Ausdehnung) her. An Nieten, Kontakten, Einschmelzstellen wird man tunlichst Stoffe von gleicher Ausdehnung oder Kompensationsvorrichtungen (Kombinationen von Körpern, deren Ausdehnung sich aufhebt) verwenden. Bei Einschmelzstellen von Metall in Glas (s. Glühlampen) hat man gelernt, die Zusammensetzung von beiden Stoffen so zu ändern, daß man ohne Platin auskommt (besondere Legierungen und Einschmelzglas). Mitunter, wenn sich der thermischen Ausdehnung eine Gefügeänderung überlagert (Quarz → Tridymit oder Cristobalit bei hochfeuerfesten SiO_2-Steinen), ist die Ausdehnung abnorm groß und irreversibel.

Flüssigkeiten zeigen einen größeren und mit der Temperatur durchweg stärker wachsenden Ausdehnungskoeffizienten. Wasser ist anomal: Ausdehnung zu klein und zwischen 0 und $+4^0$ negativ; äußerer Druck oder Zusätze, namentlich von Elektrolyten (Binnendruck), vergrößert die Ausdehnung erheblich. Im ganzen gilt für Flüssigkeiten die Regel: je tiefer der *Kp*, desto größer ist bei vergleichbaren Stoffen der Ausdehnungskoeffizient.

Gase haben nur theoretisch gleiche Ausdehnung (pro 1^0 C $\frac{1}{273}$ des Volumens bei 0^0); die realen Gase, d. h. alle Gase unter Druck und die leicht zu verflüssigenden auch bei normalem Druck, dehnen sich stärker aus.

Zahlenangaben. β = linearer Ausdehnungskoeffizient ($l_1 = l_0 \, [1 + \beta \cdot t]$).

Metalle und Legierungen.

	Grad	
Aluminium	0–100	0,0000238
	0–500	0,0000274
	600	0,0000351
Blei	17–100	0,0000293
	320	0,0000295
Eisen, rein	25–100	0,0000125
Stahl (reiner *C*-Stahl b. 1 % *C*)	0–100	0,000011
	500–600	0,000017
Bessemerstahl, hart	100–300	0,0000133
„ weich	100–300	0,0000159
s. auch bei Spezialstählen!		
Gold	17–100	0,0000143
Kupfer	100–300	0,0000164
Molybdän	25–500	0,0000055
Nickel	0–100	0,0000130
	1000	0,0000182
Platin	50	0,0000091
	0–1670	0,0000098
Silber	0–100	0,0000197
	0–500	0,0000209
Wolfram	20–675	0,0000046
„ (ziehbar)	1027	0,0000052
„ Einkrystall	18–2200	0,0000075
Zink	19–100	0,0000171
Zinn	18–100	0,0000270
	225	0,0000230
Aluminiumbronze		
95 *Cu*, 5 *Al*	20–90	0,0000142
85 „ 15 „	20–90	0,0000162
Bronze 86,3 *Cu*, 9,7 *Sn*, 4,0 *Zn*	50	0,0000180
Duralumin (94–95 % *Al*)	20–100	0,000023
	20–300	0,000026
Magnalium 85,9 *Al*, 12,7 *Mg*	12–39	0,000024
Messing 71,5 *Cu*, 27,7 *Zn*, 0,3 *Sn*, 0,5 *Pb*	50	0,0000188
Neusilber	0–100	0,0000184

Spezialstähle.

Nickelstahl 10 % *Ni*	0,0000130
„ 20 % „	0,0000195
„ 30 % „	0,0000120
„ 36 % „ (Invar)	0,0000009
„ 50 % „	0,0000097
„ 80 % „	0,0000125

Zahlreiche Angaben s. in LANDOLT-BÖRNSTEIN, 5. Aufl., Ergänzungsband, 1927, S. 692 f.

Verschiedene feste Stoffe.

	Grad	
Jenaer Glas 16^{III}	0–100	0,0000081
„ „ 59^{III}	0–100	0,0000059
„ „ 1565^{III}	0–500	0,0000062
„ „ $1801c^{III}$	19–100	0,0000034
Jenaer Verbrennungsröhren	20–100	0,00000398
„ Zinkborat, alkalifrei	10–92	0,0000037
„ Verbundglas	0–100	0,0000073
„ Geräteglas		0,0000045
Suprax		0,0000037
Tempax		0,0000036
Durax 3816^{III}		0,0000033
Weiches Thür. Glas	0–100	0,0000094
Silicat-Flint *O* 118	0–100	0,0000073
Borsilicatkron *O* 627	18–94	0,0000080
Schwerstes *Pb*-Silicat *S* 57	24–84	0,0000095
Gew. Silicatkron *O* 1022	17–96	0,0000097
Quarzglas	16–1000	0,00000051
	500	0,00000057
	1100	0,00000058
Porzellan (Meißen)	0–100	0,0000027
„ (Bayeux)	100	0,00000401
Hartgummi	17–25	0,000077
	20–60	0,000080
Bakelit	20–100	0,000021–36

Hölzer.

	Grad	
Eiche, quer	2–34	0,0000544
„ längs	2–34	0,0000049
Fichte, quer	2–34	0,0000341
„ längs	0–100	0,0000061
Mahagoni, quer	2–34	0,0000404
„ längs	2–34	0,0000036
Nußbaum, quer	2–34	0,0000484
„ längs	2–34	0,0000066
Pappel, quer	2–34	0,0000365
„ längs	2–34	0,0000039
Tanne, quer	2–34	0,0000584
„ längs	2–34	0,0000037

Ausgewählte Krystalle.

	Grad	
Marmor	18–100	0,000012
Graphit	50	0,000004–08
Steinsalz	40–60	0,0000407
Flußspat	52	0,0000193
Quarz ∥ zur Achse	40	0,0000078
„ ∥ „ „	0–500	0,0000122
„ ⊥ „ „	40	0,0000142
„ ⊥ „ „	0–500	0,0000208
Carborundum	10–410	0,0000023
„	18–1200	0,0000063
Glimmer	20–100	0,0000091

Feuerfeste Stoffe.

	Grad	
Kaolin	15–1000	0,0000053
Magnesiaziegel	15–1000	0,0000127
Geschm. Bauxit	0–1370	0,0000071
„ Chromit	0–1500	0,0000107
Silicatstein	0–1010	0,0000129

W. A. Roth.

ENZYKLOPÄDIE DER TECHNISCHEN CHEMIE

Herausgegeben von Prof. Dr. Fritz Ullmann, Genf

Zweite, völlig neu bearbeitete Auflage

(Verlag von Urban & Schwarzenberg in Berlin und Wien)

Berichtigungen

Band I.

Seite 135, Zeile 24 von oben, lies „2 *m*“ statt „10 *m*“.

„ 346, „ 23 „ „ nach 1925 einschalten „letztes Quartal“.

„ 346, „ 24 „ „ lies „2 717 000“ statt „112 717 000.

„ 473, „ 21 „ „ „ „42“ statt „72“.

„ 497, „ 12 „ unten, „ „162 824“ statt „168 224“.

„ 705, „ 8 „ „ Die Angabe: „Während letzterer (Rübenmelassespiritus) auch durch die besten Reinigungsmethoden nur schwer oder überhaupt nicht für die Branntweinbereitung geeignet gemacht werden kann“ ist zu streichen.

Seite 705, 3. Absatz von oben ist einzufügen: „Der Feinsprit aus Rübenmelasse, wie er in Holland, Ungarn, Tschechoslowakei gewonnen wird, dient jetzt in großem Umfang zur Herstellung von Likören und ist dem aus Getreide gewonnenen Sprit völlig gleichwertig.“

Seite 746, Zeile 31 von oben, lies „E. LÜHDER (ELLRODT †)“ statt „E. LÜHDER“.

Band II.

Seite 114, „ 20 „ „ „ „BRADLEY“ statt „BRAKLAY“.